

N^o D'ORDRE :
380

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROLAND VERGOZ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION DE
L'ACIDE AMINO-11-UNDÉCANOÏQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Juin 1952 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

LUCAS }
CHAMPETIER } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1953

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **VERGOZ.**

Prénom : **Roland**

Date de la soutenance : 16 juin 1952.

Numéro d'ordre : 380.

VERGOZ (Roland). — Étude de la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 380.

VERGOZ (Roland). — Étude de la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 380.

VERGOZ (Roland). — Étude de la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 380.

VERGOZ (Roland). — Étude de la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 380.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :
380

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROLAND VERGOZ

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION DE
L'ACIDE AMINO-11-UNDÉCANOÏQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Juin 1952 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE	<i>Président.</i>
LUCAS	} <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

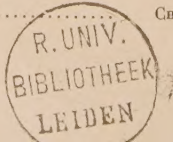
—
1953

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB	T	Physique du Globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	KASTLER	T	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER	T	Chimie-Physique.
JOB	T	Chimie générale.	RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
COMBES	T	Physiologie végétale.	LUCAS	T	Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
PÈRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	ARNULF		Optique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	MAX MORAND.....		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	SOLEILLET		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DANJON	T	Astronomie.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
DUPONT	T	Théories chimiques.	JANET	T	Mathématiques générales.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PETIT	T	Biologie maritime.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.)
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radio-activité.	THIELLER		Physique du Globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT		Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER		Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN		Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL		Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	VASSY		Physique de l'atmosphère
FAVARD	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
			M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL		Chimie (P.C.B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBOEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
			MAY		Biologie animale (P.C.B.)
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR GEORGES CHAMPETIER

En témoignage de mon admiration.

A MES PARENTS

A MA FEMME

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION DE L'ACIDE AMINO-11-UNDÉCANOÏQUE

Par ROLAND VERGOZ

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur Georges Champetier.

Je me permets de lui exprimer ma gratitude pour les conseils judicieux qu'il m'a donnés et qui m'ont aidé à achever ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à M. Castets, Administrateur, Directeur Général de la Société Organico pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je remercie également mes camarades de laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

INTRODUCTION

Les divers polymères synthétiques connus peuvent se classer en deux grandes catégories suivant la nature de la réaction de formation :

1° Les polymères d'addition où le motif — R — , qui décrit la macromolécule, est identique au monomère. Dans ce cas la réaction a lieu en trois étapes : formation d'un radical libre ou initiation, croissance de la chaîne ou réaction de propagation, enfin désactivation de la molécule. Pour décrire de telles réactions il est nécessaire de faire intervenir trois constantes de vitesse.

2° Les polymères de condensation où le motif — R — est obtenu en enlevant certains atomes au monomère. Les polyesters et les polyamides appartiennent à cette catégorie.

Il y a lieu de distinguer deux cas suivant que les monomères sont bi ou polyfonctionnels.

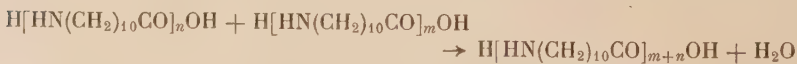
Avec des monomères bifonctionnels on obtient des molécules linéaires tandis que les monomères polyfonctionnels conduisent à des produits gélifiés dont les propriétés physiques sont très différentes de celles des produits à chaînes droites.

Longtemps on a pensé que la réactivité des fonctions dépendait de la masse de la molécule, mais P. J. Flory (1), (2), se référant à des travaux de Rabinowitch et Wood (3), (4) et de Eyring (5), a montré que la réactivité pouvait être considérée comme indépendante de la grandeur de la molécule.

Les groupements fonctionnels peuvent être considérés indépendamment de la taille de la macromolécule, on tiendra seulement compte de leur nature chimique et des concentrations initiales.

Donc une seule constante doit permettre la description des réactions de polycondensation linéaire, si l'on part d'un produit contenant autant de groupements A que de groupements B, (A et B) étant les deux sortes de groupes réactifs. S'il y a un excès de l'un des deux on doit faire intervenir le rapport du nombre de A au nombre de B et la fonctionnalité de l'impureté. Dans tous les cas il est possible à l'aide de trois paramètres d'exprimer les grandeurs moléculaires moyennes et de donner une expression mathématique simple de la courbe de distribution du polymère (6). (7).

Dans le cas des polyamides on peut utiliser comme monomère soit un mélange équimoléculaire de diamine et de diacide à fonctions en bouts de chaîne (type Nylon) soit un ω aminoacide (type Rilsan). La réaction se produit avec dégagement d'eau :



et l'on obtient des produits de masse moléculaire d'autant plus grande que l'on élimine plus complètement l'eau formée comme l'ont montré S. R. Rafikov et V. V. Korshak (8) ainsi que Taylor (9). D'autre part G. Champetier et R. Vergoz (10) ont montré, sur l'acide amino-11-undécanoïque, qu'à partir d'un certain temps on est obligé d'admettre que la constante de vitesse décroît; ce résultat a été expliqué ultérieurement par l'existence d'une réaction d'équilibre (11) déjà signalée par R. Aelion (12). Dans ce travail nous avons essayé d'obtenir le maximum de renseignements sur la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque.

Une première partie est consacrée à des considérations théoriques et à l'exposé des méthodes expérimentales utilisées.

Dans la deuxième partie, nous avons successivement :

- 1° étudié l'allure générale de la réaction ;
- 2° mis en évidence l'existence de la réaction inverse ;
- 3° calculé la constante d'équilibre de la réaction ;
- 4° déterminé l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation ;
- 5° étudié la variation de la viscosité de fusion en fonction de la viscosité intrinsèque et déterminé l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux.

PREMIÈRE PARTIE

I. — INTRODUCTION THÉORIQUE

1° DÉFINITIONS

La réaction que nous étudions peut s'écrire schématiquement :



A et B désignant respectivement les groupes $-\text{CO}_2\text{H}$ et $-\text{NH}_2$.

Bien que nous utilisions un aminoacide, il est extrêmement difficile de préparer un produit ne contenant aucune trace d'impureté fonctionnelle. Si initialement il y a un certain nombre de groupements A en excès, ce nombre reste constant au cours de la réaction car les groupements A ne peuvent disparaître qu'en réagissant avec B.

Comme nous l'indiquons en détail plus loin, les polycondensations ont été effectuées sans aucun solvant. H. Jacobson et W. H. Stockmayer (13) ont montré que dans ces conditions on pouvait négliger la formation de cycles, même lorsque le produit est fortement polycondensé, et ne s'attacher qu'aux réactions entre chaînes, en conséquence nous pouvons poser les définitions suivantes (10) :

- (1) $\left\{ \begin{array}{l} N_0 = \text{nombre de groupements B par unité de volume au temps zéro.} \\ N = \text{» } \text{» } \text{» } \text{B} \text{ » } \text{» } \text{au temps } t. \\ n_0 = \text{» } \text{» } \text{A en excès.} \\ S_0 = \text{masse moléculaire de l'aminoacide} = S + 18, S \text{ étant la masse} \\ \text{du motif élémentaire dans la macromolécule finale.} \\ s_0 = \text{masse moléculaire de l'impureté.} \\ i = \text{fonctionnalité de l'impureté } (i = 1 \text{ ou } 2). \\ r = \frac{N_0}{N_0 + n_0} = \text{nombre de groupes B/nombre de groupes A au temps} \\ \text{zéro.} \\ p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \text{pourcentage de groupements B ayant réagi.} \\ \overline{DP}_n = \text{degré de polymérisation moyen en nombre, c'est-à-dire nombre} \\ \text{de motifs/nombre de molécules.} \end{array} \right.$

Exprimons $\overline{DP}$ en fonction de p , r et i .

Nombre de motifs :

$$N_0 + n_0/i = N_0[1 + r(i - 1)]/ri.$$

Nombre de molécules :

$$N_0(1 - p) + n_0/i = N_0[ri(1 - p) + 1 - r]/ri$$

d'où :

$$(2) \quad \overline{DP}_n = [1 + r(i - 1)]/[ri(1 - p) + 1 - r].$$

Si $i = 2$ on retrouve la formule indiquée par P. J. Flory (2) :

$$\overline{DP}_n = (1 + r)/[2r(1 - p) + 1 - r].$$

Soit θ le nombre de groupements B contenus dans un échantillon de masse m et de volume v . On a les relations suivantes :

$$\begin{aligned} m/v &= N_0 S_0 + (n_0/i) s_0 - 18\rho N_0 = N_0[S_0 - 18p + s_0(1 - r)/ri] \\ \theta/v &= N_0(1 - p) \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$(3) \quad 1/(1 - p) = x = r(m - 18\theta)/[(1 - r)s_0/i + Sr]\theta.$$

Eliminons r entre (1) et (2) :

$$(4) \quad r = x(\overline{DP}_n - 1)/[\overline{DP}_n(x - i) + x(i - 1)]$$

$$(5) \quad x = [\overline{DP}_n s_0 \theta + (\overline{DP}_n - 1)(m - 18\theta)]/[s_0 + S(\overline{DP}_n - 1)]\theta.$$

La formule (4) donne x en fonction de $\overline{DP}_n$, θ et m qui sont des grandeurs accessibles à l'expérience.

Si r est assez voisin de 1, c'est-à-dire si le produit ne renferme qu'une quantité très faible de groupements CO_2H en excès, ou a plus simplement, à partir de (2) :

$$(6) \quad x_0 = \frac{m - 18\theta}{S\theta}.$$

La seule hypothèse faite pour obtenir ces formules est que les chaînes s'allongent par réaction d'un NH_2 sur un CO_2H provenant d'une autre molécule. Nous n'avons pas fait intervenir le fait que la réactivité des groupements est indépendante de la taille des molécules ou en d'autres termes que toutes les liaisons de condensation du système sont thermodynamiquement équivalentes. Cette équivalence a une influence sur la cinétique de la réaction et sur la fonction de distribution mais non sur l'expression des grandeurs que nous venons de considérer.

2° EQUATION RÉGISSANT LA DISPARITION DES GROUPEMENTS B

Au temps t il y a, par unité de volume, $N_0\rho$ liaisons amides, donc $N_0\rho$ molécules d'eau ont été formées. L'eau produite n'est que partiellement retirée de la masse en fusion et il en reste une certaine fraction ρ qui dépend, *a priori*, de p et de différents facteurs physiques, φ , comme la tension de vapeur d'eau au-dessus du produit.

Appelons k_1 la constante de vitesse de la réaction de polycondensation et k_{-1} la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse des fonctions amide et admettons que toutes les liaisons amide sont thermodynamiquement équivalentes. Si la réaction est du second ordre, l'équation régissant la disparition des groupements B est :

$$(7) \quad \frac{dN}{dt} = -k_1 N(N + n_0) + k_{-1} \rho N_0^2 p^2.$$

Le premier terme du second membre rend compte de la formation des liaisons amide tandis que le deuxième indique combien de liaisons présentes sont coupées par la réaction d'hydrolyse.

Il n'est pas possible d'intégrer l'équation (7) sans faire d'hypothèses sur la forme analytique de la fonction $\rho = \rho(p, \varphi)$ sauf en début de réaction. En effet si le degré d'avancement de la réaction n'est pas trop grand, les inégalités suivantes sont valables :

$$(8) \quad n_0 \ll N \quad \text{et} \quad k_{-1} \rho N_0^2 p^2 \ll k_1 N(N + n_0).$$

Nous verrons plus loin que p peut atteindre la valeur 0,97, le système (8) restant vérifié.

Dans ces conditions l'équation (7) se réduit à :

$$(9) \quad \frac{dN}{dt} = -k_1 N^2.$$

En séparant les variables et en intégrant il vient :

$$\left[\frac{1}{N} \right]_0^t = \int_0^t k_1 dt$$

ou :

$$\frac{1}{N_0(1-p)} = \frac{1}{N_0} + \int_0^t k_1 dt.$$

Soit t_1 le temps nécessaire à la mise en température du produit. Pendant ce temps k_1 varie et nous devons décomposer l'intégrale en deux parties :

$$\text{un terme } \int_0^{t_1} k_1 dt$$

et :

$$\int_{t_1}^t k_1 dt = k_1(t - t_1).$$

L'intégrale de (9) est donc :

$$\frac{1}{1-p} = x = 1 + N_0 \int_0^{t_1} k_1 dt + N_0 k_1 (t - t_1)$$

qui est de la forme :

$$(10) \quad x = a + bt.$$

Donc en début de réaction x dépend linéairement du temps si la réaction est effectivement du second ordre, ce que nous vérifierons avec une bonne approximation dans la deuxième partie de ce travail.

3° COURBE DE DISTRIBUTION DU POLYMÈRE OBTENU

A. — P. J. Flory a montré (1), en postulant que tous les groupes fonctionnels sont également réactifs, que la courbe de distribution du polymère non hydrolysé est donnée par les formules suivantes si $r = 1$.

$$(11) \quad N_x = N_0 p^{x-1} (1-p)^2$$

N_x est le nombre de molécules de degré de polycondensation x . Si nous posons $n_x = \frac{N_x}{N}$ on a :

$$(12) \quad n_x = p^{x-1} (1-p).$$

La fraction en poids de ces mêmes molécules est :

$$(13) \quad m_x = x p^{x-1} (1-p)^2.$$

A partir de (12) nous pouvons calculer la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{DP}_n$ et la masse moyenne en poids $\overline{DP}_p$. On trouve pour $\overline{DP}_n$ la valeur déjà indiquée et pour $\overline{DP}_p$:

$$(14) \quad \overline{DP}_p = \frac{\sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2}{\sum x p^{x-1} (1-p)^2} = \frac{1+p}{1-p}.$$

Si nous tenons compte d'un très petit pourcentage de groupements CO_2H en excès ($r \neq 1$), nous pouvons écrire en posant $pr = p_1$ et supposant $i = 1$:

$$(11') \quad N_x = \frac{N_0}{r} p_1^{x-1} (1-p_1)^2$$

$$(12') \quad n_x = p_1^{x-1} (1-p_1)$$

$$(13') \quad m_x = x p_1^{x-1} (1-p_1)^2.$$

Nous pouvons calculer $\overline{DP}_n$ on a :

$$(15) \quad \overline{DP}_n = \frac{\sum x n_x}{\sum n_x} = \frac{1}{1 - pr}.$$

Si dans (2) nous faisons $i = 1$ nous retrouvons (15).

De même :

$$(16) \quad \overline{DP}_p = \frac{1 + pr}{1 - pr}.$$

B. — Jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte de l'hydrolyse, nous allons montrer maintenant que si la dégradation a lieu au hasard, la fonction de répartition reste la même.

Pour cela nous allons d'abord montrer que si l'on hydrolyse un produit ayant une courbe de répartition donnée par (11') dans des conditions telles que la seule réaction d'hydrolyse soit possible la fonction (11') reste invariante.

Soit P le degré d'avancement de la réaction dans le produit initial : P est proportionnel au nombre de liaisons.

Après dégradation P est devenu p . Le degré de dégradation correspondant est :

$$(17) \quad \alpha = \frac{P - p}{P} = 1 - \frac{p}{P}$$

d'où :

$$(18) \quad P = \frac{p}{1 - \alpha}.$$

Le nombre de molécules de degré de polycondensation t est dans le produit initial :

$$\frac{N_0}{r} (Pr)^{t-1} (1 - Pr)^2 = \frac{N_0}{r} P_1^{t-1} (1 - P_1)^2.$$

Après hydrolyse, le nombre de molécules de degré de polycondensation t est la somme de deux termes :

a) un terme provenant des molécules qui n'ont pas été coupées :

$$(19) \quad N_{1,t} = \frac{N_0}{r} P_1^{t-1} (1 - P_1)^2 (1 - \alpha)^{t-1},$$

b) un terme provenant de la dégradation des molécules plus longues et qui se décompose en une somme infinie de termes.

Une molécule composée de $x + 1$ unités monomères donne un certain nombre de molécules de degré t . S'il y avait initialement $N = \frac{N_0}{r} P_1^x (1 - P_1)^2$ molécules ayant x liaisons, après dégradation on aura suivant E. W. Montroll et R. Simha (14).

$$(20) \quad N_t(x, \alpha) = \frac{N_0}{r} P_1^x (1 - P_1)^2 \alpha (1 - \alpha)^{t-1} [2 + (x - t)\alpha].$$

N_t est le nombre de molécules de degré de polymérisation t obtenu par dégradation de molécules de degré de polymérisation $x + 1$.

Nous obtenons le 2^e terme en sommant (20) pour tous les $x \geq t$

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} N_{2,t} &= \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} (1 - P_1)^2 \sum_{x=t}^{\infty} P_1^x [2 + (x - t)\alpha] \\ &= \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} (1 - P_1)^2 P_1^t \sum_{i=0}^{\infty} (2P_1^i + \alpha i P_1^i) \end{aligned} \right.$$

tous calculs faits on trouve :

$$(22) \quad N_{2,t} = \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} P_1^t [(2 - \alpha)(1 - P_1) + \alpha].$$

Le nombre de molécules de degré de polymérisation t est alors après hydrolyse :

$$\begin{aligned} N_t &= N_{1,t} + N_{2,t} = \frac{N_0}{r} (1 - \alpha)^{t-1} P_1^{t-1} [(1 - P_1)^2 + \alpha P_1 (2 - \alpha)(1 - P_1) + \alpha^2 P_1] \\ &= \frac{N_0}{r} (1 - \alpha)^{t-1} P_1^{t-1} [1 - P(1 - \alpha)]^2 \end{aligned}$$

ou en remarquant que :

$$p_1 = P_1(1 - \alpha)$$

$$(23) \quad N_t = \frac{N_0}{r} p_1^{t-1} (1 - p_1)^2.$$

Donc la courbe de distribution avant et après dégradation est donnée par la même expression analytique, seule change la valeur du paramètre qui est maintenant p_1 .

Par suite, si l'hypothèse de l'équivalence thermodynamique de toutes les liaisons amide est valable, toutes sont également sensibles à l'influence de l'eau et il en résulte que la fonction de répartition ne peut être que celle que nous avons indiquée.

II. — LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1^o PRÉPARATION DU POLYUNDÉCANAMIDE

L'acide amino-11-undécanoïque fourni par la Société Organico, recristallisé plusieurs fois et séché au dessiccateur a été polycondensé de la façon suivante :

Environ 7 g. de monomère placés dans un tube à essai de gros diamètre sont chauffés dans une jaquette thermostatique. De l'azote pur circule dans le tube pour éviter une oxydation du polymère, et entraîner la vapeur d'eau qui est condensée dans un piège à neige carbonique.

L'azote utilisé est préchauffé. On assure ainsi une mise en température plus rapide et, en même temps, un chauffage plus uniforme du produit. La jaquette calorifugée, sauf sur la partie antérieure, et l'huile de vaseline utilisée comme bain, permettent d'observer le produit pendant la fusion et la réaction.

L'appareil est balayé par un courant d'azote pendant environ 10 minutes. Au bout de ce temps on fait le vide pour faciliter le départ de l'air emprisonné dans la masse du monomère puis on remet en communication avec la bouteille d'azote. Le balayage est poursuivi pendant 30 à 40 minutes à raison de deux bulles à la seconde.

Quand l'appareil est purgé le tube à essai est introduit dans le bain d'huile préalablement amené à la température désirée.

Dans ces conditions il faut environ 10 minutes pour que le produit atteigne la température fixée. Le temps est compté à partir de l'instant où le produit est complètement fondu.

Lors des prises d'essais les tubes utilisés sont introduits très rapidement et un joint adéquat évite l'entrée d'air.

2° TITRAGE DES GROUPES TERMINAUX

Les groupements NH_2 peuvent être titrés soit par acidimétrie et à l'aide d'un indicateur (15), soit par potentiométrie (16), soit enfin par dosage conductimétrique (17).

Nous avons employé la méthode indiquée par Waltz (17) car elle est d'un usage simple et permet d'atteindre des degrés de polymérisation élevés tandis que la méthode potentiométrique est plus délicate et moins sensible.

Le polymère est dissous à 40°, dans un mélange phénol-alcool à 75 o/o de phénol. Après dissolution on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et on titre par HCl. Le dosage est suivi par conductimétrie et le point équivalent s'obtient en prenant l'abscisse du point d'intersection des deux droites formant la courbe $1/R = f(v)$, v étant le volume d'acide ajouté et R la résistance. A la température de 40° les polyamides ne sont pas dégradés (18).

La cellule conductrimétrique est représentée sur la figure 1. Les deux électrodes sont constituées par des feuilles de platine de 0,7 cm. $\times$ 0,7 cm. maintenues à écartement constant de 0,4 cm. La cloche C est percée de six trous, dont deux à la partie supérieure.

L'acide est ajouté au moyen d'une microburette, graduée en cinquantièmes de centimètre cube.

Les mesures sont faites en courant alternatif 50 périodes, sous une tension de 4 à 5 volts. Un redresseur et un galvanomètre sensible sont employés comme instruments de zéro et placés dans la diagonale d'un pont de Wheatstone. Un voltmètre à lampe remplaçant le système précédent n'a pas donné des résultats plus précis et nous avons adopté la première solution.

Si on dispose de 1,5 g. de produit on travaille avec 100 cm³ de phénol-alcool et environ 15 cm³ d'eau. L'acide chlorhydrique est N/10.

Si l'on n'a que 300 à 500 mg. de polymère les volumes utilisés sont : phénol-alcool 25 cm³, eau environ 3 cm³, l'acide chlorhydrique est alors N/100.

Le phénol servant à préparer les solutions est, au préalable, distillé sur carbonate de sodium. On élimine ainsi les impuretés acides qui pourraient s'y trouver. Le phénol obtenu est suffisamment pur pour ne pas se colorer lorsqu'il est abandonné plusieurs semaines dans un récipient en verre blanc.

Nous montrerons dans la deuxième partie de ce travail que r étant très voisin de 1 nous pouvons appliquer la formule (6) pour calculer x , même pour des valeurs de p assez proches de 1.



Fig. 1.

3° MESURE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE MOYENNE EN NOMBRE PAR OSMOMÉTRIE

A) **Principe de la mesure.** — Si l'on appelle h la pression osmotique, c la concentration de la solution, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et B le second coefficient du viriel dont la valeur dépend de la nature du solvant et du polymère et $\bar{M}_n$ la masse moléculaire moyenne en nombre, on a la relation suivante :

$$(24) \quad \frac{h}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + Bc.$$

Lorsque c tend vers zéro, on a :

$$(25) \quad \frac{\pi}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{h}{c} \right] = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

d'où :

$$(26) \quad \overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c}.$$

On fait des mesures à différentes concentrations et l'on trace la droite $\frac{h}{c} = f(c)$.

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de $\frac{\pi}{c}$. Le solvant utilisé est le méta-crésol.

B) **L'osmomètre.** — a) Nous avons adopté un osmomètre à deux cellules en verre maintenues l'une contre l'autre par un support métallique S. C'est une modification de l'appareil décrit par P. Clément (19).

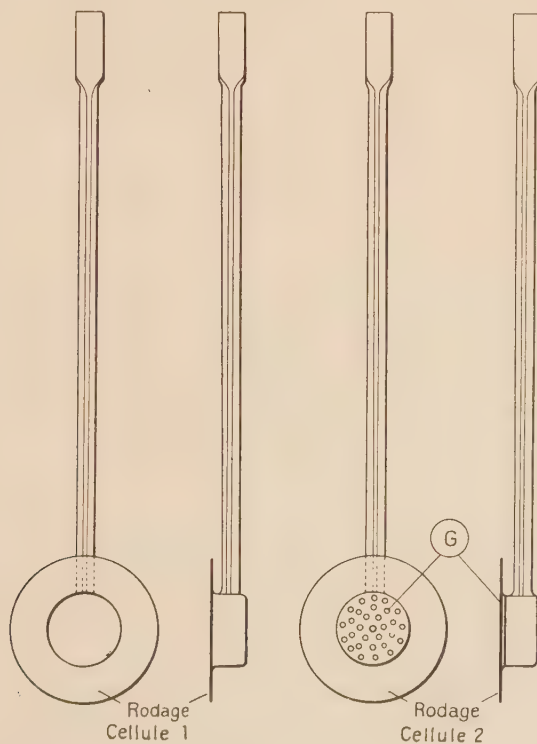


Fig. 2.

Les deux cellules sont visibles sur la figure 2. La cellule 1 est destinée à contenir la solution et la cellule 2 le solvant pur. Elles sont de formes identiques mais la deuxième cellule est munie d'une grille G servant à éviter des déformations importantes de la membrane et faite de telle façon que la surface de diffusion soit aussi grande que possible. Les bords des deux cellules sont soigneusement rodés.

Le support (fig. 3) comporte deux plaques P_1 et P_2 et une vis v dont le pas est de 1 mm.

b) On place une membrane semi-perméable entre les deux cellules et l'on serre l'ensemble dans le support. Lorsqu'on sent une résistance on tourne encore la vis d'environ $1/3$ de tour.

L'appareil est prêt pour le remplissage. A l'aide de deux seringues

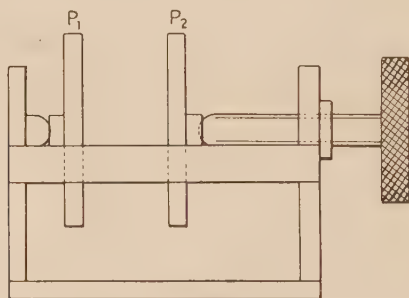


Fig. 3.

de Pravaz et de longues aiguilles creuses on introduit simultanément la solution dans la cellule 1 et le solvant pur dans la cellule 2.

Le piston de la seringue contenant la solution est enfoncé au moyen du système visible sur la figure 4. Le déplacement de la masse le long de la tige L permet de régler la vitesse d'écoulement du liquide.

Le débit du solvant est réglé à la main pour que les niveaux soient les mêmes dans les deux cellules.

Lorsque le remplissage est presque terminé on introduit le solvant plus lentement que la solution de façon à bien appliquer la membrane contre la grille G et à avoir une pression plus grande en 1 qu'en 2. Si on connaît l'ordre de grandeur de la pression osmotique on s'arrange pour s'en rapprocher le plus possible.

Le remplissage demande environ 10 à 15 minutes.

Pour vider l'appareil il est nécessaire de le démonter étant donné la grande viscosité du solvant employé (méta-crésol).

c) Les avantages de l'osmomètre adopté sont les suivants : prati-

quement pas d'effet thermométrique, repérage optique facile, pas de joints verre métal, surveillance aisée (bulles, aspect de la solution), le polymère n'est pas en contact avec un métal, les membranes ne sont pas abîmées par serrage entre les deux anneaux rodés.

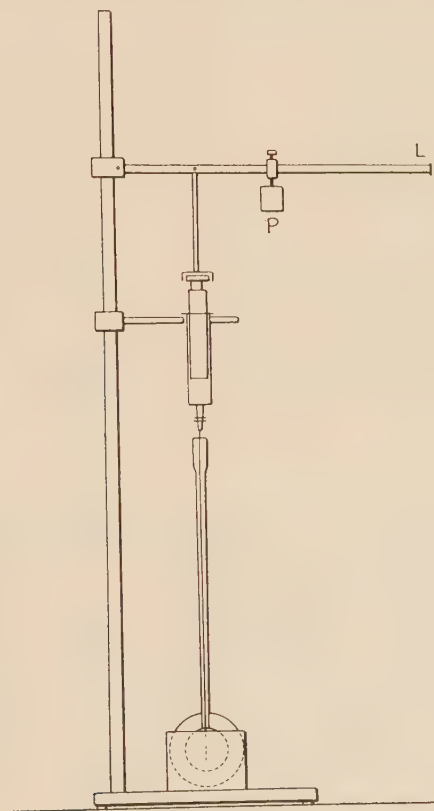


Fig. 4.

C) **La membrane semi-perméable.** — Les membranes en nitro-cellulose sont préparées à partir du collodion suivant (12) :

Ether	200 g.
Alcool à 95°	100 g.
Nitro-cellulose à 12 o/o d'azote	21 g.

Le collodion est placé dans un bac vertical. On y plonge une plaque de verre, soigneusement nettoyée, qu'on retire ensuite lentement à une vitesse aussi uniforme que possible. On laisse évaporer l'éther

puis on décolle les deux membranes obtenues en plaçant la plaque dans une cuve pleine d'eau.

Les membranes sorties de l'eau sont introduites dans de l'alcool à 40°, où on les laisse environ 30 minutes puis, successivement, dans de l'alcool à 95°, dans un mélange à parties égales d'alcool et de méta-crésol, enfin dans du méta-crésol pur où elles sont conservées.

Une bonne membrane peut être utilisée environ six mois.

D) *La méthode de mesure.* — L'osmomètre rempli est placé dans un thermostat qui maintient la température constante à ± 0.02 .

Pour éviter d'attendre environ 5 jours l'établissement de l'équilibre, on emploie une méthode semi-dynamique.

A l'aide d'une aiguille et d'une seringue de Pravaz on enlève le liquide dans l'une ou l'autre des cellules de façon à se trouver soit au-dessus, soit au-dessous de la valeur à l'équilibre. En 5 ou 6 opérations on arrive à déterminer la pression à quelques millimètres près. L'osmomètre est ensuite laissé toute la nuit dans le thermostat et le lendemain on peut lire la pression d'équilibre h .

La mesure est ainsi faite en moins de 24 heures.

4° LES MESURES DE VISCOSITÉ EN SOLUTION

Les mesures sont faites avec un viscosimètre de Baumé. Les temps d'écoulement varient de 101 secondes pour le méta-crésol pur, à environ 170 secondes pour les solutions les plus visqueuses.

Le méta-crésol utilisé est distillé avant chaque série de mesures. Comme pour les pressions osmotiques le polymère est dissous à 40° dans une fiole conique à bouchon rodé. Les solutions moins concentrées sont obtenues par dilution de la solution-mère. Toutes les dilutions sont faites par pesées.

Le viscosimètre est rincé avec du méta-crésol puis avec de l'alcool et enfin séché à l'éther.

5° VISCOSITÉ DE FUSION

La viscosité du polymère fondu est une grandeur particulièrement intéressante. Elle est reliée à la masse moléculaire moyenne en poids par la relation suivante en appelant μ la viscosité de fusion (20).

$$(27) \quad \log \mu = A + \frac{B}{T} + C(\overline{DP}_p)^{1/2}.$$

Si le produit a une courbe de répartition du type (11) ou (11') on a :

$$(28) \quad \overline{DP}_p \neq 2\overline{DP}_n$$

d'où :

$$(29) \quad \log \mu = A + \frac{B}{T} + C'(\overline{DP}_n)^{1/2}.$$

L'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est donnée par :

$$(30) \quad E = 2,3RB$$

R étant la constante des gaz parfaits.

Pour mesurer μ on dispose de deux méthodes simples.

A) **Méthode de la chute de bille.** — On mesure le temps de chute d'une bille entre deux repères (21). La viscosité peut être calculée par la formule suivante (22) :

$$(31) \quad \mu = \frac{1}{18} \frac{gd^2(\rho' - \rho)t}{s \left(1 + \frac{2,1}{D} \frac{d}{D} \right) \left(1 + \frac{H}{12} - \frac{H^2}{960} \right)}$$

où :

d = diamètre de la bille,

D = diamètre du tube dans lequel on fait la mesure,

ρ' = densité de la bille,

ρ = densité du produit,

s = hauteur de chute,

t = temps de chute,

g = accélération de la pesanteur,

$$H = \frac{rs\rho}{t\mu}.$$

Il faut donc mesurer, en plus de t , un certain nombre de grandeurs et en particulier la densité du produit fondu, ce qui peut présenter un certain nombre de difficultés.

Les tubes utilisés ayant un rayon relativement petit, il est nécessaire de centrer la bille aussi exactement que possible si l'on ne veut pas surestimer la grandeur de la viscosité.

Le dispositif suivant a donné satisfaction :

Un tube de verre, de diamètre inférieur à celui de la bille et relié à une trompe à vide, sert à tenir et à transporter la bille que l'on peut amener à l'emplacement voulu. Lorsque le vide est coupé la bille tombe.

La bille, en acier inoxydable, était amenée, avant la mesure, à la température du produit.

Les essais faits nous ont conduit à abandonner cette méthode, car la vitesse de chute varie avec la profondeur à laquelle on la mesure indiquant que la masse se polycondense plus ou moins suivant le niveau, l'enlèvement de l'eau étant plus ou moins complet selon la profondeur.

On a par exemple les valeurs suivantes :

Essai n°	Niveau au-dessous de la surface	Temps de chute rapporté à 1 cm.
1	2	109 secondes
	3	85 »
	4	50 »
2	2	125 secondes
	3	100 »
	4	70 »

Les mesures de α , $[\eta]$ et $\overline{DP}_n$ qui sont faites sur les prises d'essais ne correspondent donc pas exactement à celles de μ faites par la méthode de la chute de bille. C'est pour cette raison que nous avons adopté de préférence la technique suivante.

B) *Emploi d'un tube semi-capillaire.* — a) *Principe. Formule.* — On aspire le produit fondu, dans un tube semi-capillaire. Soit P la différence de pression entre la surface de la masse en fusion et le ménisque, h la hauteur du ménisque au-dessus de l'extrémité inférieure du tube viscosimétrique de rayon r . A l'instant t le débit est donné par la formule de Poiseuille :

$$(32) \quad Q = \frac{\pi}{8} \frac{P}{h} \frac{r^4}{\mu}.$$

Pendant le temps dt le volume de produit qui a pénétré dans le tube est :

$$(33) \quad dV = \pi r^2 dh = \frac{\pi}{8} \frac{P}{h} \frac{r^4}{\mu} dt$$

le niveau étant maintenant $h + dh$. De (33) on tire par intégration :

$$h^2 = \frac{Pr^2}{4\mu} t \quad \text{si } h = 0 \text{ au temps zéro}$$

d'où :

$$(34) \quad \frac{1}{h} = \frac{2}{r} \left(\frac{\mu}{P} \right)^{1/2} t^{-1/2}.$$

Le volume contenu dans le tube viscosimétrique est alors donné en fonction du temps par intégration :

$$(35) \quad V = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 \int t^{-1/2} dt$$

$$(36) \quad V = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 t^{1/2}$$

d'où :

$$(37) \quad t = \frac{4V^2}{\pi^2} \frac{\mu}{P} r^{-6}$$

et remplaçant V par sa valeur :

$$(38) \quad t = \frac{4}{\pi^2} \frac{\mu}{P} \pi^2 r^{-2} h^2.$$

Pendant Δt le produit passe de h_1 à h_2 et l'on a :

$$(39) \quad \Delta t = \frac{4\mu}{P r^2} (h_2^2 - h_1^2)$$

d'où :

$$(40) \quad \mu = \frac{P}{4} \frac{r^2}{(h_2^2 - h_1^2)} \Delta t$$

Si on exprime P en millimètres de mercure, la viscosité est donnée par :

$$(41) \quad \mu = 333,54 \frac{r^2}{h_2^2 - h_1^2} P \Delta t = C P \Delta t.$$

Pour avoir μ il suffit de mesurer Δt , r , h_2 et h_1 . Le rayon du tube est mesuré à l'aide d'un microscope à faible grossissement et d'un micromètre. Les hauteurs sont mesurées au cathétomètre. La constante C du tube est ainsi connue avec une grande précision et les erreurs proviennent surtout de la différence de pression P.

P. J. Flory (20) a utilisé cette formule et a montré qu'on obtenait par cette méthode des valeurs en bon accord avec celles que l'on trouve par la méthode classique du viscosimètre à tige capillaire et à réservoir qui cesse rapidement d'être utilisable lorsque les produits sont très visqueux.

b) *Technique de la mesure.* — Le montage est reproduit sur la figure 5.

La différence de pression P, mesurée par un manomètre à mercure, est produite au moyen d'une trompe à eau reliée à un flacon en communication :

1° avec le viscosimètre,

2° avec un capillaire interchangeable permettant d'obtenir une fuite réglable.

Si le volume du flacon est assez grand la différence de pression reste constante à 1 ou 2 mm. près.

Le rayon du tube est d'environ 1 à 1,5 mm.

h_1 est égale à 1 cm., h_2 à 5 cm. environ, donc :

$$h_2^2 - h_1^2 = 24.$$

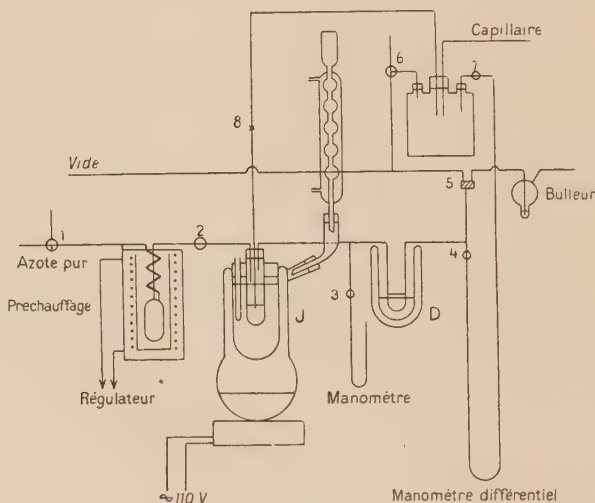


Fig. 5.

Dans presque toutes les mesures nous avons utilisé un repère intermédiaire avec $h_3 = 3$ cm.

En combinant h_1 , h_2 , h_3 deux à deux nous pouvons faire 3 mesures avec un même tube.

Le tube est préchauffé avant d'être introduit dans l'appareil.

Le vide est commandé depuis le cathétomètre au moyen d'un système de robinets.

La mesure terminée, le tube est retiré puis brisé pour récupérer le produit sur lequel on fera les différentes mesures.

On recueille environ 600 mg. de produit par prise.

DEUXIÈME PARTIE

I. — ALLURE GÉNÉRALE DE LA RÉACTION

Cette polycondensation a été effectuée à la température de 213° sur une masse de monomère d'environ 20 g. La mise en température est assez longue et l'enlèvement d'eau médiocre puisque nous opérons toujours sans agitation; sur une quantité de produit assez grande.

Les prises d'essais ont été effectuées toutes les 5 minutes de 10 minutes à 1 heure, puis toutes les heures jusqu'à 8 heures.

On a titré sur chaque prise les groupements terminaux et calculé x par la formule (6). Disposant d'assez de produit nous avons utilisé pour les titrages l'acide chlorhydrique N/10.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I. L'essai sera par la suite appelé A.

TABLEAU I

Temps	Produit	x
10 minutes	A ₁	3,1
15 »	A ₂	4,77
20 »	A ₃	8,20
25 »	A ₄	13,60
30 »	A ₅	16,90
35 »	A ₆	17,50
40 »	A ₇	22,40
45 »	A ₈	26,70
50 »	A ₉	33,70
55 »	A ₁₀	36,20
1 heure	A ₁₁	42
2 »	A ₁₂	72
3 »	A ₁₃	90
4 »	A ₁₄	113
5 »	A ₁₅	117
6 »	A ₁₆	126
7 »	A ₁₇	131
8 »	A ₁₈	136

La courbe de la figure 6 représente la variation de x en fonction du temps.

Nous pouvons y distinguer :

a) Une partie tournant sa concavité vers le haut et qui correspond à la mise en température du produit. La réaction commence dès 183° et s'accélère quand la température croît.

b) La portion de courbe comprise entre 10-15 minutes et 1 heure est très sensiblement rectiligne aux erreurs de mesures près.

c) La dernière partie de la courbe tourne sa concavité vers le bas et semble tendre vers une limite indiquant que la vitesse de la réaction décroît et tend vers zéro (10).

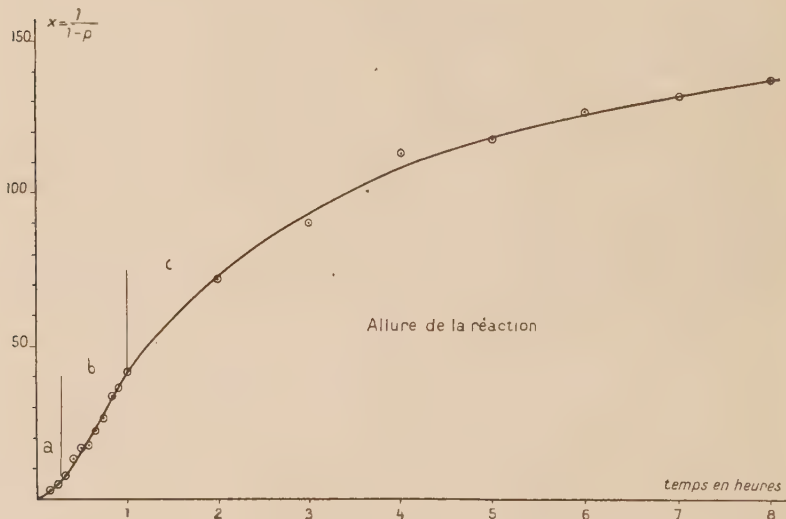


Fig. 6.

La partie rectiligne correspond à la loi de variation indiquée par P. J. Flory (2) pour une polycondensation du second ordre.

La dernière partie de la courbe peut s'expliquer *a priori* de plusieurs façons :

1° Le produit contient une quantité d'impureté assez grande pour bloquer rapidement la réaction.

2° Il existe une réaction d'équilibre, l'eau contenue dans la masse en fusion pouvant hydrolyser les liaisons amides.

3° La vitesse de réaction décroît quand la longueur des chaînes augmente.

Ces trois causes peuvent agir simultanément pour bloquer la réaction.

Dans ce qui suit nous allons examiner successivement chacun de ces points.

II. — PURETÉ DU PRODUIT

Des dosages conductimétriques effectués sur le monomère n'ont pas pu mettre en évidence la présence d'impureté. Nous avons dû opérer de la façon suivante :

Sur chaque échantillon on mesure θ et $\overline{DP}_n$. On calcule x par la formule (5) puis r par la formule (4) pour $i = 1$ et 2. Dans (5) la masse moléculaire de l'impureté intervient. Il faudrait donc connaître sa nature. La comparaison des valeurs de $\overline{DP}_n$ et de x_0 donné par (6), montre que l'impureté est acide puisque x_0 est systématiquement plus grand que $\overline{DP}_n$.

L'acide amino-11-undécanoïque étant préparé à partir de l'acide undécylénique d'après la suite de réactions : acide undécylénique $\xrightarrow{+BrH}$ acide bromo-11-undécanoïque $\xrightarrow{+NH_3}$ acide amino-11-undécanoïque, l'impureté est très probablement l'acide bromo-11-undécanoïque, alors $s_0 \neq 200$ et $i = 1$.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Produit	$\overline{DP}_n$	$\theta \cdot 10^4$	m	x_0	x	$r_1 = \frac{x(\overline{DP}_n - 1)}{\overline{DP}_n(x - 1)}$	$r_2 = \frac{x(\overline{DP}_n - 1)}{\overline{DP}_n(x - 2) + x}$
P ₁	118	0,627	1,5332	133	133	0,9990	0,9981
P ₂	128	0,688	1,8705	148	150	0,9989	0,9979
P ₃	127	0,555	1,5139	148	148	0,9989	0,9977
P ₄	123	0,514	1,5166	161	161	0,9981	0,9960
P ₅	137	0,678	2,0150	162	162	0,9989	0,9977
						$\bar{r}_1 = 0,99876$	$\bar{r}_2 = 0,99748$

r_1 et r_2 sont les valeurs de r calculées dans les cas où $i = 1$ et 2 respectivement. On trouve pour $i = 1$:

$$\bar{r}_1 = 0,99876$$

et :

$$S(r_1 - \bar{r}_1)^2 = S(r_1^2) - \bar{r}_1 S(r_1) = 5,52 \cdot 10^{-7}$$

et pour $i = 2$:

$$\bar{r}_2 = 0,99748$$

$$S(r_2 - \bar{r}_2)^2 = 2,848 \cdot 10^{-6}$$

Les valeurs de r_1 sont donc notablement moins dispersées que celles de r_2 puisque la variance est environ 5 fois plus grande pour r_2 que pour r_1 .

Nous sommes donc amenés à conclure que l'impureté est une impureté acide monofonctionnelle avec $r = 0,99876$, puisque l'hypothèse chimique est appuyée par les résultats des mesures. Pour $i = 1$ on a :

$$(42) \quad \overline{DP}_n = \frac{1}{r(1-p) + (1-r)}.$$

Quand la réaction est complète $p = 1$ et $\overline{DP}_n = \frac{1}{1-r} \approx 801$. Des

mesures précédentes il résulte que la troisième partie de la courbe ne peut pas être expliquée par la présence d'impureté ; puisque nous dosons les groupes NH_2 qui sont moins nombreux que les groupes CO_2H , x_0 devrait tendre vers l'infini, sinon linéairement du moins assez rapidement.

Plus précisément, l'intégration de (7) en négligeant le deuxième terme du second membre donne :

$$(43) \quad \text{Log } r[1 + (1-r)/r(1-p)] = 2,3L = kn_0t.$$

Si nous calculons L à partir des valeurs du tableau I nous avons le tableau III. Les résultats sont portés sur la courbe de la figure 7 et l'on constate immédiatement que L n'est pas une fonction linéaire du temps. Par conséquent il nous faut chercher ailleurs l'explication de la forme de la courbe.

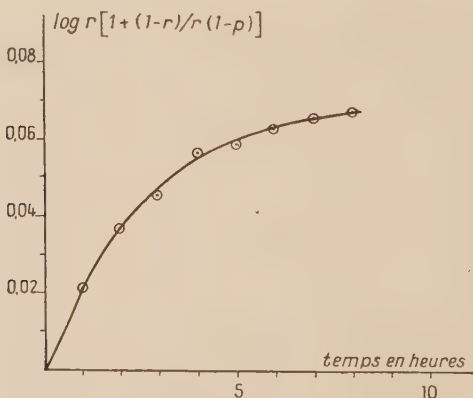


Fig. 7.

TABLEAU III

Produit	Temps	L
A ₁₁	1	0,02160
A ₁₂	2	0,03663
A ₁₃	3	0,04532
A ₁₄	4	0,05652
A ₁₅	5	0,05843
A ₁₆	6	0,06221
A ₁₇	7	0,06483
A ₁₈	8	0,06707

III. — LA RÉACTION EST UNE RÉACTION D'ÉQUILIBRE

1° MISE EN ÉVIDENCE. — La polycondensation est opérée en tube scellé sous vide. L'eau formée ne peut être enlevée, et, si la réaction d'hydrolyse est possible, on doit obtenir des produits très peu polycondensés, et d'autre part, x_0 doit tendre très rapidement vers une limite.

Des essais faits à 213° ont donné les résultats suivants (tableau IV).

TABLEAU IV

Temps de polycondensation	x_0
10 minutes	5
1 heure	29
2 »	29
3 »	29

La réaction est bloquée extrêmement rapidement ce qui montre que l'eau a une influence considérable.

La réaction d'hydrolyse est ainsi nettement mise en évidence. Un certain nombre d'auteurs l'ont signalée sur d'autres produits (8), (9), ainsi que Aelion sur le produit que nous étudions (12).

2° ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE. — Dans la masse fondue nous avons en présence : les groupes — NH₂, les groupes — CO₂H, les liaisons — CONH — et des molécules d'eau.

Si à l'instant t le degré d'avancement de la réaction est p il y a $N_0(1-p)$ groupes $-\text{NH}_2$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ et N_0p liaisons amide. Il reste alors pN_0p molécules d'eau.

Comme nous venons de voir (§ II) que le produit était pratiquement pur, nous pouvons négliger n_0 , d'autant plus que les valeurs de p sont toujours inférieures à 0,97.

Dans ces conditions nous pouvons écrire la loi d'action de masse :

$$(44) \quad \frac{p^2}{(1-p)^2} = k$$

k étant la constante d'équilibre de la réaction de polycondensation. La variation de k en fonction de la température est donnée par l'équation de Vant'Hoff :

$$(45) \quad \frac{d \log k}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

Si nous travaillons dans un domaine de température assez petit, la chaleur de réaction Q peut être considérée comme une constante et l'intégration de (45) donne :

$$(46) \quad \text{Log } k = \frac{Q}{RT} + B.$$

Nous allons étudier la variation de k en fonction de $\frac{1}{T}$ et nous en déduirons la valeur de Q .

Pour obtenir k il faut mesurer p et x .

A) **Préparation des échantillons.** — Environ 700 mg. de monomère sec sont introduits dans un tube préalablement nettoyé. Le tube est scellé sous vide, puis placé dans une gaine de protection en acier que l'on introduit dans un thermostat, réglé à la température désirée, où on le laisse pendant 24 heures. On est ainsi certain d'atteindre l'équilibre.

Au bout de ce temps le tube est brisé et le polyamide récupéré. On mesure alors x et p de la façon suivante.

B) **Mesure de p .** — Environ 400 mg. de produit sont écrasés et pulvérisés aussi finement que possible, introduits dans un pèse-filtre et amenés à poids constant sous vide phosphorique à 20°. L'opération demande environ 5 à 6 jours. Le pèse-filtre est uniquement manipulé avec des doigts en peau de chamois.

Soit p le degré d'avancement de la réaction, m la masse de polymère sec. A partir d'une molécule-gramme (soit 201 g.) de monomère on obtient 201 — 18 p g. de polymère sec et 18 p g. d'eau, si l'on a seu-

lement m g. de polymère sec la masse d'eau formée est $\frac{18mp}{201 - 18p}$ la quantité d'eau retenue par le produit étant h , on a :

$$(47) \quad \rho = \frac{h(201 - 18p)}{18mp}.$$

C) **Mesure de $x = (1/1 - p)$.** — a) Le produit sec est dissous dans un mélange phénol-alcool et les groupes NH_2 sont titrés par HCl . Nous obtenons une valeur x_s , l'indice s indiquant que la mesure a été faite sur le polymère sec.

b) La mesure est recommencée avec le produit non desséché. En tenant compte de la teneur en eau on calcule x_h , h indique que la mesure a été faite sur le produit humide.

x_s et x_h diffèrent au plus de 2,2.

Si, durant la dessiccation, la polycondensation se poursuit de façon sensible, la quantité d'eau retirée sera supérieure à la quantité d'eau qui était simplement retenue, mais étant donné l'ordre de grandeur de $|x_s - x_h|$ l'erreur correspondante sur ρ est négligeable ainsi que celle sur x_h .

La comparaison des valeurs x_s et x_h nous renseignera donc sur la possibilité d'une réaction dans les conditions de l'expérience.

Les résultats d'une série de 10 mesures se trouvent dans le tableau V.

TABLEAU V

Température de polycondensation	x_s	x_h	$X = x_s - x_h$
199	29,4	29	+ 0,40
201	30,5	28,3	+ 2,20
203,5	26,2	26,2	0
212	28	29,4	- 1,40
224	30	28,7	+ 1,30
227	30,6	30	+ 0,60
233	30,6	31,8	- 1,20
238	28,8	28	+ 0,80
242,5	27,2	27,7	- 0,50
242,75	28	26,8	+ 1,20

Nous voulons savoir si les valeurs de x_s et de x_h sont différentes dans leur ensemble.

Pour cela formons la différence $x_s - x_h = X$. On a :

$$S(X) = 3,4 \quad \text{et} \quad \bar{X} = 0,34.$$

Si x_s n'est pas essentiellement différent de x_h , $\bar{X}$ ne doit pas être essentiellement différent de zéro, ce que nous pourrions savoir en comparant $\bar{X}$ à son écart type.

L'écart type de X est :

$$s = \sqrt{\frac{S(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{11,614}{9}}$$

donc l'écart type de $\bar{X}$ est :

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{11,614}{90}}.$$

Formons la quantité :

$$t = \frac{\bar{X}}{\sigma} \neq 0,95.$$

On trouve dans les tables (23) que t est supérieur, par hasard, à 1,703 dans 50 o/o des cas. Puisque nous avons : $t = 0,95$ nous avons le droit d'admettre que l'écart de $\bar{X}$ sur zéro est uniquement dû aux erreurs de mesure et que par suite x_s n'est pas essentiellement différent de x_h . En d'autres termes les mesures précédentes ne peuvent pas mettre en évidence une polycondensation durant la dessiccation, ce qui n'était pas évident *a priori*.

Dans ce qui suit, on a pris pour x la moyenne de x_s et x_h .

Les huit mesures suivantes n'ont été faites que sur le produit desséché.

D) **Résultats des mesures** (tableau VI). — Les coefficients de la droite $\log k = \frac{a}{T} + b$ sont calculés à partir de ces données numériques par la méthode des moindres carrés. On trouve :

$$(48) \quad \log k = \frac{758}{T} + 0,97.$$

L'écart type du coefficient a est relativement grand puisque l'on a $\sigma = 256$.

Ceci est dû aux nombreuses causes d'erreur : erreur sur la valeur de x est surtout sur la valeur de ρ . Malgré les précautions prises nous avons certainement fait une erreur importante sur la mesure de ρ . D'autre part le domaine de température utilisable est relativement étroit, ce qui donne plus de poids aux erreurs faites sur la valeur de $\log k$.

De toutes façons si nous formons $t = \frac{a}{\sigma}$ on trouve $t = 2,96$. Or $2,96 > 2,947$ valeur qui n'est dépassée par chance que dans 1 o/o des

TABLEAU VI

N°	<i>t</i>	10 ³ /T	α	ρ	<i>k</i>	log <i>k</i>
1	195	2,140	30,8	0,502	445	2,649
2	199	2,120	29,2	0,510	406	2,609
3	201	2,110	29,4	0,435	350	2,546
4	203,5	2,100	26,2	0,520	343	2,536
5	212	2,060	28,7	0,394	302	2,481
6	222	2,020	28,5	0,307	232	2,366
7	224	2,010	29,35	0,445	357	2,553
8	227	2,000	20,3	0,487	418	2,622
9	229	1,992	27	0,389	263	2,420
10	230	1,988	28,1	0,370	267	2,426
11	232	1,980	27,1	0,364	248	2,394
12	233	1,977	31,2	0,363	332	2,521
13	238	1,960	28,4	0,495	371	2,569
14	240	1,949	28,8	0,361	279	2,445
15	242,5	1,940	27,45	0,398	278	2,444
16	242,75	1,939	27,40	0,405	282	2,450
17	250	1,912	27,80	0,347	249	2,396

cas, par suite le coefficient α est significativement plus grand que zéro.

Donc nous sommes certains que la réaction est exothermique bien que la valeur de la chaleur de réaction ne soit connue qu'avec une précision médiocre.

Si nous passons des logarithmes vulgaires aux logarithmes népériens, nous trouvons :

$$(49) \quad \text{Log } k = \frac{1745}{T} + 2,23$$

d'où :

$$Q = R \times 1745 \approx 3460 \text{ calories par mole.}$$

Les points expérimentaux sont portés sur la figure 8.

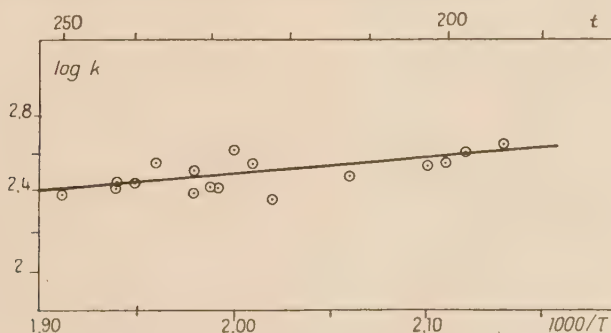


Fig. 8.

On peut se demander si les points ne se placeraient pas sur une courbe légèrement concave vers le haut, autrement dit, si l'on ne fait pas une erreur systématique en prenant une formule de régression linéaire. S'il en était ainsi la différence entre $\log k$ calculé d'après (48) et la valeur expérimentale serait une grandeur non distribuée au hasard. Nous allons donc tester si cette différence Δ est distribuée suivant la loi de Laplace-Gauss.

$$(50) \quad f(\Delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2} \right].$$

Les valeurs de Δ , classées par ordre croissant sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Δ	Δ/σ	n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
$-0,1357$ $-0,0775$ $-0,0592$ $-0,0531$ $-0,0510$	de $-\infty$ $-2,022$ $-1,155$ $-0,885$ $-0,792$ $-0,760$ à $-0,5$	5	5,27	0,0138
$-0,0264$ $-0,0239$ $-0,0239$ $-0,0038$ $+0,0013$ $+0,0088$ $+0,0315$	de $-0,5$ $-0,394$ $-0,357$ $-0,357$ $-0,0567$ $+0,0194$ $+0,131$ $+0,470$ à $+0,5$	7	6,45	0,0469
$+0,0495$ $+0,0563$ $+0,0588$ $+0,1127$ $+0,1354$	de $+0,5$ $+0,740$ $+0,840$ $+0,879$ $+1,68$ $+2,020$ à $+\infty$	5	5,24	0,0110
				$\chi^2 = 0,0717$

La valeur de σ est estimée d'après la formule :

$$(51) \quad \sigma^2 = \frac{S(\Delta - \bar{\Delta})^2}{n - 1}.$$

On trouve $\sigma \approx 6,9 \cdot 10^{-2}$. On en tire $\frac{\Delta}{\sigma}$ quantité qui nous permettra de calculer à l'aide des tables de la fonction :

$$(52) \quad F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt \quad (24)$$

combien de points doivent se trouver dans l'intervalle Δ_1, Δ_2 . Soit np_i ce nombre et n_i le nombre réellement observé, nous formons la quantité :

$$(53) \quad \chi^2 = \sum \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} \quad (25)$$

qui nous permettra de dire si les écarts sont distribués au hasard.

Pour appliquer le test nous avons réparti les valeurs de $\frac{\Delta}{\sigma}$ en trois classes :

1) de $-\infty$ à $-0,5$; 2) de $-0,5$ à $+0,5$ et enfin 3) de $+0,5$ à $+\infty$.

Les classes ont été ainsi choisies pour que la valeur théorique np_i ne soit jamais plus petite que 5 afin de pouvoir utiliser le test de χ^2 . On trouve ainsi $\chi^2 = 0,0717$.

Comme il y a 3 classes et 1 paramètre estimé (σ) le nombre de degré de liberté est 1.

Or la valeur de χ^2 correspondant au seuil de probabilité 0,05 est 3,841 (23).

Nous pouvons donc admettre que la loi de distribution de Δ est une loi de Laplace-Gauss, autrement dit, que la relation entre $\log k$ et $\frac{1}{T}$ peut être considérée comme linéaire.

En résumé, la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque est une réaction d'équilibre légèrement exothermique et la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température est convenablement représentée par la relation (49). L'équilibre est d'autant plus favorable aux grosses molécules que la température est plus basse.

IV. — ORDRE DE LA RÉACTION. ÉNERGIE D'ACTIVATION

Nous avons montré au paragraphe 1^{er} qu'en début de réaction, après une mise en température plus ou moins longue, x varie linéairement en fonction du temps. D'après la formule (10) nous aurions donc une réaction du second ordre. Nous nous proposons de déterminer avec précision l'ordre de la réaction et la grandeur de l'énergie d'activation.

Nous avons fait des mesures à trois températures différentes, les temps de polycondensation variant de 10 à 55 minutes.

1° POLYCONDENSATION A 196°. — Opération faite sur 4 g. de monomère. Les résultats se trouvent dans le tableau VIII.

X est la valeur estimée par la formule.

TABLEAU VIII

Temps	x	196°
10	3,22	$S(t) = 285$
15	5,11	$\bar{t} = 31,66$
20	7,70	$S(x) = 130,61$
25	11,68	$\bar{x} = 14,51$
30	14,40	$S[x(t - \bar{t})] = S(xt) - \bar{x}S(t) = 1\ 039,36$
35	17,00	$S(t - \bar{t})^2 = S(t^2) - \bar{t}S(t) = 1\ 999,99$
45	21,70	$b = \frac{S[x(t - \bar{t})]}{S(t - \bar{t})^2} = 0,5196$
50	24,40	$X = 14,51 + 0,5196(t - 31,66)$
55	25,40	$= 0,5196(t - 3,74)$

Dans tout ce qui suit S indiquera les sommes faites sur les différentes valeurs et les lettres surlignées indiqueront les valeurs moyennes.

2° POLYCONDENSATION A 213°. — A. *Première polycondensation.* — Série de mesures A de 10 minutes à 50 minutes, les résultats des calculs sont dans le tableau IX.

TABLEAU IX

A 213°	
$S(t) = 270$	$\bar{t} = 30$
$S(x) = 146,87$	$\bar{x} = 16,318$
$S[x(t - \bar{t})] = 1\ 020,45$	
$S(t - \bar{t})^2 = 1\ 500$	
$b = \frac{1\ 020,45}{1\ 500} = 0,680$	
$X = 16,318 + 0,680 (t - 30)$	
$= 0,680 (t - 6,01)$	

B. *Deuxième polycondensation à 213°* — Opération faite sur environ 4 g. de monomère. Les résultats sont dans le tableau X.

TABLEAU X

t	x	B 213°	
10	6	$S(t) = 270$	$\bar{t} = 30$
15	10,4	$S(x) = 211,6$	$\bar{x} = 23,511$
20	15,6	$S[x(t - \bar{t})] = 1\ 234,5$	
25	19,7	$S(t - \bar{t})^2 = 1\ 500$	
30	25,5	$b' = \frac{1\ 234,5}{1\ 500} = 0,823$	
35	28,2	$X = 23,511 + 0,823 (t - 30)$	
40	32	$= 0,823 (t - 1,44)$	
45	36		
50	38,2		

Si nous comparons les valeurs b et b' nous constatons qu'elles sont différentes, mais si nous examinons les courbes correspondantes de la figure 7 nous voyons qu'elles sont quand même sensiblement parallèles.

Nous allons examiner si aux erreurs d'expérience près b et b' peuvent être confondus. Les calculs se trouvent dans le tableau XI.

TABLEAU XI

$S(x - X)^2$	expérience A	135,9262
»	expérience B	9,4189
	ns^2	145,3451
	s^2	10,381
	$\frac{2s^2}{1500} =$	0,01384
	erreur type =	0,1176
	$b' - b =$	0,143
	$t =$	1,215
	$n =$	14

On a utilisé les formules suivantes pour les calculs :

$$(54) \quad S(x - X)^2 = S(x^2) - bSx(t - \bar{t}) - \bar{x}S(x).$$

ns^2 est la somme des deux termes $S(x - X)^2$ correspondants aux expériences A et B.

$\frac{s^2}{1500} = \frac{s^2}{S(t - \bar{t})^2}$ est la variance de b et de b' , la variance de $b' - b$ est deux fois cette valeur. On obtient l'écart type en extrayant la racine carrée. On compare ensuite $b' - b$ à son écart type ce qui nous donne la valeur de t :

Ici $n = 14$ car nous avons deux séries de neuf mesures et deux coefficients ajustés sur chacune d'elles.

La valeur de $t = 1,215$ est nettement inférieure à 2,145 qui correspond au seuil de probabilité 0,05. Donc b' et b ne sont pas essentiellement différents et peuvent être considérés comme deux mesures d'une même grandeur.

La différence entre b et b' est due surtout aux premiers termes de l'essai A qui a été fait sur une masse de produit beaucoup plus considérable ce qui entraîne une mise en température plus lente.

Si dans l'essai A on prend les points 55 minutes et 60 minutes la valeur de b passe de 0,680 à 0,772 et l'accord entre les deux mesures devient bien meilleur.

Ces deux séries de mesures nous montrent que b représente bien une propriété du produit, à savoir l'accroissement de x pendant l'unité de temps.

Pour la suite nous ne conserverons que la série B qui, dans le calcul de la variance, n'intervient que pour 9 dans le total de 145 et qui est beaucoup plus précise.

3° POLYCONDENSATION A 228°. — Opération sur 4 g.

TABLEAU XII

t	x	228°	
10	10,55	$S(t) = 245$	$\bar{t} = 30,62$
15	18,60	$S(x) = 273,75$	$\bar{x} = 34,22$
20	23,60	$S[x(t - \bar{t})] = 1\ 565,403$	
30	33,60	$S(t - \bar{t})^2 = 1\ 471,872$	
35	41,20	$b = \frac{1\ 565,403}{1\ 471,872} = 1,063$	
40	43,50	$X = 34,22 + 1,063 (t - 30,62)$	
45	46,50	$= 1,063 (t + 1,55)$	
50	56,20		

Les équations des différentes droites ont été mises sous la forme $X = b(t - t_0)$. Les résultats sont représentés sur la figure 9.

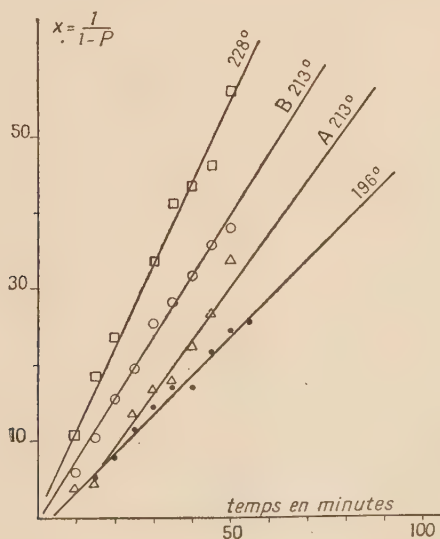


Fig. 9.

4° CALCULS NUMÉRIQUES. — De cet ensemble de mesures, nous n'avons jusqu'à présent tiré que peu de renseignements :

Nous savons que la réaction est sensiblement du second ordre, mais nous n'avons pas d'ordre de grandeur de l'accord entre la

théorie et l'expérience. D'autre part les expériences à 213° montrent que b est une constante du produit pour une température donnée.

Si maintenant nous voulons calculer l'énergie d'activation E , la méthode classique consiste à étudier la variation de $\log b$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la droite doit nous donner E .

A titre d'indication faisons le calcul par cette méthode. Les résultats sont dans le tableau XIII. Pour la commodité on prend $\log 10b = y$ et $10^3/T = x$. On cherche la solution $Y = \alpha + \beta x$.

TABLEAU XIII

y	x		
0,71567	2,132	$S(x) = 6,185$	$\bar{x} = 2,061666$
0,91540	2,057	$S(y) = 2,65760$	$\bar{y} = 0,885866$
1,02653	1,996	$S(x - \bar{x})^2 = 0,009285$	
		$S(y - \bar{y})^2 = 0,021341$	
		$\beta = -2,2984$	
		$S(y - Y)^2 = 0,098678$	
		$\sigma^2 = 10,6277$	$\sigma = 3,25$

E est lié à β par la relation :

$$E = 2,3 R \beta 10^3.$$

L'écart type de β est :

$$\sigma = \left[\frac{S(y - \bar{y})^2}{S(x - \bar{x})^2} \right]^{1/2} = 3,25.$$

Nous voyons par ce calcul que l'erreur sur E est considérable et que nous ne pouvons même pas dire si E est positif ou négatif. Remarquons seulement que la valeur ainsi obtenue est : $E \neq 10\,500$.

Cette marge d'erreur considérable provient du fait que nous n'avons que trois points et que les valeurs extrêmes de $\frac{1}{T}$ sont très rapprochées, nous fournissant pour $S(x - \bar{x})^2$ la valeur 0,009 vraiment très faible.

Nous avons préféré employer une méthode de calcul différente qui utilise complètement l'information apportée par l'expérience et nous permet de conclure avec certitude.

Mettons les équations des trois droites précédentes sous la forme

$X = b(t - t_0)$ et prenons les logarithmes en nous souvenant que $b = k_0 N_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]$. Il vient :

$$(55) \quad \log x = \log k_0 N_0 - \frac{E}{2,3RT} + \log (t - t_0).$$

Posons :

$$\begin{aligned} \log x &= X_0 \\ \log (t - t_0) &= X_1 \\ \frac{10^3}{T} &= X_2 \end{aligned}$$

l'équation (55) s'écrit :

$$(56) \quad X_0 = a + b_1 X_1 + b_2 X_2.$$

De b_2 on tirera :

$$E = 10^3 \cdot 2,3Rb_2.$$

Si la réaction est effectivement du second ordre nous devons trouver pour b_1 un nombre très voisin de 1.

TABLEAU XIV

X_0	X_1	X_2
0,50786	0,79727	2,132
0,70842	1,05192	»
0,88649	1,21139	»
1,06744	1,32777	»
1,15836	1,41946	»
1,23045	1,49513	»
1,33646	1,61563	»
1,38739	1,66530	»
1,40483	1,70986	»
0,77815	0,93298	2,057
1,01703	1,13258	»
1,19312	1,26881	»
1,29447	1,37236	»
1,40654	1,45591	»
1,45025	1,52595	»
1,50515	1,58625	»
1,55630	1,63919	»
1,58206	1,68637	»
1,02325	1,02694	1,996
1,26951	1,19424	»
1,37291	1,31471	»
1,52634	1,48629	»
1,61490	1,55194	»
1,63849	1,60895	»
1,66745	1,65935	»
1,74974	1,70449	»

La méthode employée est connue sous le nom de méthode de régression partielle (23). Les résultats sont présentés dans les tableaux XIV et XIV *bis*.

TABLEAU XIV *bis*

$S(X_0) = 33,33336$	$\bar{X}_0 = 1,28205231$
$S(X_1) = 36,44104$	$\bar{X}_1 = 1,40157846$
$S(X_2) = 53,669$	$\bar{X}_2 = 2,06419230$
$S(X_0 - \bar{X}_0)^2 = 2,50920879$	$SX_0^2 = 45,24432028$
$S(X_1 - \bar{X}_1)^2 = 1,67093896$	$SX_1^2 = 52,74591574$
$S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0,07904804$	$SX_2^2 = 110,862185$
$S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] = 1,84541789$	$SX_0X_1 = 48,56473774$
$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] = -0,23678488$	$SX_0X_2 = 68,56968103$
$S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] = -0,04442693$	$SX_1X_2 = 75,17688752$
$c_{11} = 0,60754450$	
$c_{12} = 0,34145484$	
$c_{22} = 12,84244044$	
$b_1 = 1,040322$	
$b_2 = -2,410768$	
$s_2 = 0,000806348$	
$s\sqrt{c_{11}} = 0,02213$	$t = \frac{b_1 - 1}{s\sqrt{c_{11}}} = 1,82$
$s\sqrt{c_{22}} = 0,1076$	
$n = 23$	
$X_0 = 4,85 + 1,04 \log(t - t_0) - \frac{2,410}{T}$	

Les coefficients c_{11} , c_{12} et c_{22} sont solutions des deux systèmes d'équations suivants :

$$(57) \quad \begin{cases} c_{11}S(X_1 - \bar{X}_1)^2 + c_{12}S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] = 1 \\ c_{11}S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] + c_{12}S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0 \end{cases}$$

et :

$$(58) \quad \begin{cases} c_{12}S(X_1 - \bar{X}_1)^2 + c_{22}SX_1(X_2 - \bar{X}_2) = 0 \\ c_{12}SX_1(X_2 - \bar{X}_2) + c_{22}S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 1. \end{cases}$$

Les valeurs c_{ij} , dont l'ensemble constitue la matrice de covariance, permettent de calculer les coefficients b_1 et b_2 . On a :

$$(59) \quad b_1 = c_{11}S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + c_{12}S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)]$$

$$(60) \quad b_2 = c_{12}S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + c_{22}S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)].$$

D'autre part s^2 est calculé par la formule suivante :

$$(61) \quad s^2 = \frac{S(X_0 - \bar{X}_0)^2 - \dot{b}_1 S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] - b_2 S X_0[(X_2 - \bar{X}_2)]}{23}.$$

Les écarts types de b_1 et de b_2 sont respectivement :

$$s\sqrt{c_{11}} \quad \text{et} \quad s\sqrt{c_{22}}.$$

La comparaison de b_1 et de 1 nous donne pour t la valeur $1,82 < 2,069$ (qui correspond au seuil 0,05).

Donc la valeur trouvée pour b_1 peut être confondue avec la valeur théorique 1 sans grand risque d'erreur et la réaction est effectivement du second ordre.

Quant à b_2 sa valeur est :

$$b_2 = -2,410 \pm 0,215.$$

Nous voyons donc que la précision est infiniment plus grande lorsque les données numériques sont traitées par cette méthode plutôt que par la première indiquée.

Donc la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque est une réaction du second ordre ayant une énergie d'activation E .

$$E = 11\,023 \pm 983 \text{ calories par mole.}$$

Colonge et Guyot ont montré par une méthode différente (26) que la réaction est du second ordre. Ils ne donnent pas d'ordre de grandeur pour la précision et ne fournissent pas la valeur de l'énergie d'activation.

V. — VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DE POLYUNDÉCANAMIDE. RELATION ENTRE LA VISCOSITÉ INTRINSÈQUE ET LA MASSE MOLÉCULAIRE

Pour chaque échantillon nous avons fait les mesures de viscosité à quatre concentrations différentes. La formule adoptée pour l'extrapolation est la formule de Fuoss et Mead (27).

$$(62) \quad \frac{1}{c} \text{Lôg } \eta_r = [\eta] - k[\eta]^2 c$$

η_r est la viscosité relative, c'est-à-dire le rapport de la viscosité de la solution de concentration c , à la viscosité du solvant pur. Si toutes les mesures sont faites avec le même viscosimètre η_r est simplement

le rapport des temps d'écoulement. $\frac{1}{c} \log \eta_r$ est la viscosité inhérente et $[\eta]$, la viscosité intrinsèque.

La formule (62) rend mieux compte des résultats expérimentaux que les formules proposées par Huggins (28), (29) ou que la formule proposée par Martin et Battista (30).

On est conduit à admettre que $k=0$, la viscosité inhérente ne dépendant pratiquement pas de la concentration.

Les résultats de deux séries de mesures sont rassemblés dans les tableaux XV et XVI.

TABLEAU XV

c en g. pour 100 cm ³	$\frac{1}{c} \log \eta_r = y$	A_{13}
0,455321	0,334050	$S(c) = 1,152963$ $\bar{c} = 0,288240$
0,344562	0,343624	$S(y) = 1,333644$ $\bar{y} = 0,333411$
0,231468	0,327302	$S(c - \bar{c})^2 = 0,062076$
0,121612	0,328668	$Sy(c - \bar{c}) = 0,00181911$
		$b = \frac{Sy(c - \bar{c})}{S(c - \bar{c})^2} = 0,02930$
		$ns^2 = S(y - \bar{y})^2 = 0,0001112$
		$s^2 = 0,0000556$
		$\sigma^2 = \frac{s^2}{S(c - \bar{c})^2} = 8,957539 \cdot 10^{-4}$
		$\sigma = 0,02992$
		$n = 2$ $t \neq 0,97$

L'équation (62) peut s'écrire :

$$(63) \quad y = \frac{1}{c} \log \eta_r = \frac{[\eta]}{2,3} - \frac{k[\eta]^2}{2,3} c = \frac{[\eta]}{2,3} + bc.$$

Le coefficient b calculé pour le produit A_{13} ne peut pas être considéré comme différent de zéro car la valeur de t est trop faible.

De même pour le produit V_8 pour lequel on trouve $b = -0,102$ on peut admettre que b est égal à zéro. Remarquons que cette mesure est de loin la plus mauvaise des neuf (tableau XVII).

D'ailleurs l'examen de toutes les autres valeurs numériques, rassemblées dans le tableau XVII met bien en évidence l'indépendance de la viscosité inhérente et de la concentration.

TABLEAU XVI

c en g. pour 100 cm ³	$\frac{1}{c} \log \eta_r$	V_8
0,408400	0,506611	$S(c) = 1,0085222 \quad \bar{c} = 0,25213055$
0,303165	0,514274	$S(y) = 2,106379 \quad \bar{y} = 0,52659475$
0,202207	0,557052	$S(c - \bar{c})^2 = 0,05428559$
0,0947502	0,528442	$Sy(c - \bar{c}) = -0,00556279$
		$b = -0,1024$
		$ns^2 = S(y - \bar{Y})^2 = 0,00091216$
		$s^2 = 4,5608 \cdot 10^{-4}$
		$\sigma^2 = 84,0149 \cdot 10^{-4} \quad \sigma = 0,0916$
		$n = 2 \quad t \neq 1,12$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est calculée à partir de la médiane des viscosités inhérentes. L'intervalle dans lequel on a 95 chances sur 100 de trouver la vraie valeur de $[\eta]$ est calculé à partir de l'écart w entre la plus grande et la plus petite valeur de la viscosité inhérente multiplié par un coefficient convenable, t_w , indiqué dans les tables (32). Pour $n = 3$ on a $t_w = 1.3$ et pour $n = 4$, $t_w = 0,72$.

Par exemple pour l'échantillon V_5 la médiane est 0,476 52 et $w = 0,007 96$ on a donc :

$$[\eta] = 1,097 \pm 0,023$$

en passant des logarithmes ordinaires aux logarithmes népériens.

L'échantillon N a été polycondensé à 213° pendant 5 heures. Les échantillons V_5 , V_7 et V_8 ont été polycondensés sous vide à 199° pendant 5, 7 et 8 heures respectivement.

Les valeurs du degré de polycondensation ont été mesurées par pression osmotique sauf celles marquées du signe (1) qui ont été calculées à partir de x et de r à l'aide de la formule (42).

L'ensemble des résultats du tableau XVII montre que la viscosité intrinsèque est connue avec une précision satisfaisante. Les degrés de polymérisation ne sont pas précis à plus de 10 o/o.

Connaissant $[\eta]$ en fonction de $\overline{DP}_n$ nous pouvons étudier la relation :

$$(64) \quad \overline{DP}_n = k[\eta]^\alpha.$$

Les données sont traitées par la méthode des moindres carrés après transformation logarithmique :

$$(65) \quad \log \overline{DP}_n = \log k + \alpha \log [\eta].$$

TABLEAU XVII

Echan- tillon	c en g. par 100 cm ³	η_r	$\frac{1}{c} \log(\eta_r)$	$[\eta]$	$\overline{DP}_n$
A ₁₂	0,50767	1,4354	0,30919	0,694 ± 0,021	69 ⁽¹⁾
	0,39454	1,3200	0,30559		
	0,30256	1,2305	0,29771		
	0,19950	1,1457	0,29617		
A ₁₃	0,45532	1,4194	0,33405	0,762 ± 0,026	84 ⁽¹⁾
	0,34456	1,3134	0,34362		
	0,23146	1,1908	0,32730		
	0,12161	1,0964	0,32866		
A ₁₆	0,41453	1,4465	0,38674	0,863 ± 0,036	112 ⁽¹⁾
	0,31183	1,3183	0,38475		
	0,21298	1,1963	0,36547		
	0,09965	1,0873	0,36475		
A ₁₈	0,40963	1,4653	0,40503	0,931 ± 0,034	120
	0,31943	1,3375	0,39529		
	0,20532	1,2106	0,40408		
	0,10165	1,1025	0,41691		
N	0,41810	1,4636	0,39563	0,901 ± 0,034	120
	0,30883	1,3125	0,38236		
	0,21103	1,2164	0,40305		
	0,10930	1,1023	0,38699		
P ₅	0,41314	1,5269	0,44560	1,043 ± 0,025	137
	0,31026	1,3823	0,45316		
	0,20410	1,2380	0,45427		
V ₅	0,402	1,5644	0,48318	1,097 ± 0,023	155
	0,295	1,3813	0,47522		
	0,207	1,2547	0,47652		
V ₇	0,302	1,4417	0,52605	1,221 ± 0,054	166
	0,202	1,2880	0,54415		
	0,09825	1,1275	0,53038		
V ₈	0,40840	1,6103	0,50661	1,200 ± 0,083	166
	0,30316	1,4319	0,51427		
	0,20220	1,2961	0,55705		
	0,09475	1,1222	0,52844		

⁽¹⁾ Valeurs calculées à partir de x et de r . Les autres valeurs sont mesurées directement.

Les calculs sont résumés dans le tableau XVII, où l'on a posé pour la commodité :

$$x = \log 10[\eta] \quad \text{et} \quad y = \log \overline{DP}_n.$$

TABLEAU XVIII

$S(x) = 8,80738$	$\bar{x} = 0,9785977$
$S(y) = 18,73798$	$\bar{y} = 2,081997$
$S(x - \bar{x})^2 = 0,057827$	
$Sy(x - \bar{x}) = 0,087776$	
$\alpha = \frac{Sy(x - \bar{x})}{S(x - \bar{x})^2} = 1,5179$	
$\log k = \bar{y} + \alpha(1 - \bar{x}) = 2,11452$	$k \neq 130$
$S(y - \bar{y})^2 = ns^2 = 47,4532 \cdot 10^{-4}$	
$s^2 = 6,7790 \cdot 10^{-4}$	
$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,108$	
$\alpha = 1,518 \pm 0,25$	

On a donc :

$$(66) \quad \overline{DP}_n = 130[\eta]^{1,52}$$

$$(67) \quad \overline{M}_n = 23\,820[\eta]^{1,52}.$$

Les résultats correspondent à la droite de la figure 10. On peut vérifier que les valeurs de $\overline{DP}_n$ estimées et mesurées ne s'écartent pas l'une de l'autre de plus de 10 o/o.

La viscosité intrinsèque est plus directement liée à la masse moléculaire moyenne en poids qu'à celle en nombre par une formule du type (64). Si une telle relation est valable pour la moyenne en nombre, elle indique qu'il y a proportionnalité entre ces deux valeurs et que par conséquent la courbe de distribution peut être du type (12'). Pour qu'il en soit ainsi il suffit que la réactivité des molécules ne soit pas fonction de leur longueur.

Des mesures analogues faites par Taylor (9) sur le Nylon donnent pour relation entre $\overline{M}_n$ et $[\eta]$ mesuré dans l'acide formique :

$$\overline{M}_n = 13\,000[\eta]^{1,39}.$$

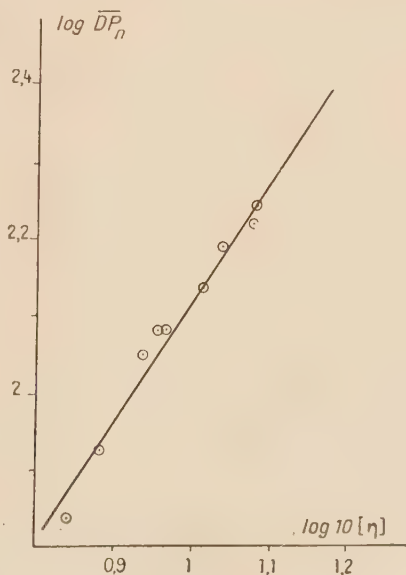


Fig. 10.

Matthes trouve pour le Perlon L en solution dans SO_4H_2 concentré $\alpha = 1,49$ (32) et Kohei Hoshino et Masamoto Watanabe (33) indiquent que $\alpha = 1,61$.

Ces valeurs de α sont en bon accord avec celles que signale G. V. Schulz (34) pour les polyamides :

$$1,66 \leq \alpha \leq 1,25.$$

La connaissance de k et de α nous permet de remplacer dans la suite les mesures de pression osmotique, toujours délicates par des mesures de viscosité.

VI. — ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DE FUSION. ÉNERGIE D'ACTIVATION DE L'ÉCOULEMENT VISQUEUX

1° La viscosité des polymères fondus est une grandeur intéressante tant au point de vue théorique que pour les applications à l'extrusion et au filage. L'étude du comportement visqueux est susceptible de confirmer l'hypothèse suivant laquelle toutes les molécules sont également réactives quelle que soit leur longueur (35), et de donner des indications sur l'unité cinétique du polymère.

H. Eyring et son école ont développé une théorie de l'état liquide qui interprète convenablement les résultats expérimentaux (36), (37), (38). Elle traite le problème de l'écoulement visqueux comme une réaction, en faisant intervenir l'existence d'un complexe activé. Seules les molécules activées sont capables de se déplacer d'une certaine distance λ correspondant sensiblement à une dimension moléculaire. L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour créer une cavité au sein de la masse. La molécule se trouvant dans un état favorable se déplace de cavité en cavité. L'étude d'un certain nombre d'hydrocarbures (35) a montré que la chaleur d'activation correspond à $1/4$ de la chaleur de vaporisation et que lorsque les molécules dépassent une certaine taille elles ne se déplacent plus comme un tout mais comme si elles étaient formées de segments. Des molécules suffisamment grosses se déplacent donc comme des molécules relativement petites à la seule différence que dans ce cas le nombre de cavités ne détermine pas à lui seul la viscosité, mais qu'il intervient un facteur tenant compte de la longueur de la molécule et qui exprime simplement la probabilité pour que les n segments la constituant se déplacent ensemble. C'est Flory (20) qui a effectué les premières mesures sur des polymères fondus et a montré que le dernier facteur dont nous venons de parler était de la forme $C(\overline{DP})^{1/2}$ du moins pour les polyesters.

Certains auteurs ont signalé une dépendance de l'énergie d'activation et de la température (39), (40) et Morey (40) a proposé une théorie rendant compte de ces variations. Il remplace le concept de cavité par celui de région de moindre densité et fait un calcul en admettant que les forces de cohésion sont des forces s'exerçant entre les surfaces des unités cinétiques par l'intermédiaire de liaisons secondaires plus ou moins développées et au lieu d'admettre que les déplacements sont toujours les mêmes il les calcule d'après le contenu énergétique de l'unité en mouvement.

En ce qui concerne les polymères de condensation Flory (20) a fait des mesures sur les polyesters et Hoshino et Fuzii (41) ont étudié la viscosité de fusion du polycaproamide.

Dans ces deux cas la relation (29) :

$$\log \mu = A + \frac{B}{T} + C(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

est vérifiée.

2° Nous avons étudié la viscosité de fusion du polyundécanamide en fonction de sa masse moléculaire et de la température et montré que la relation (29) est valable avec une bonne approximation dans le domaine où nous avons travaillé.

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques et calculé la masse moléculaire à l'aide de la formule (66).

Les viscosités de fusion sont mesurées par la méthode du tube capillaire décrite dans la première partie (11,5°, B) les différences de pressions utilisées sont de 15 à 150 mm. de mercure.

Nous avons adopté pour valeur de $C\Delta t$ la médiane des trois valeurs expérimentales. La dispersion est assez faible sauf pour les petites viscosités où la différence entre les mesures extrêmes peut atteindre 5 ou 6 (pour un produit $C\Delta t$ de l'ordre de 30). Lorsque la viscosité est plus grande l'écart se réduit à 1 ou 2 tandis que le produit $C\Delta t$ peut atteindre 60 ou 70.

Les mesures ont été effectuées en cours de polycondensation à 200°-211° et 226°. Il y a six points pour chaque température sauf à 200°.

Dans l'ensemble la série à 200° est moins précise que les deux autres. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIX.

Si nous traitons séparément les données correspondant aux diverses températures nous obtenons par la méthode des moindres carrés les résultats suivants pour la variation de μ en fonction de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$:

$$- \text{à } 200^\circ : \log \mu = 0,501 + 0,268(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

la précision sur C nous donne les limites suivantes :

$$C = 0,268 \pm 0,051$$

TABLEAU XIX

Prise	°C	$[\eta]$	$\overline{DP}_n$	$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	μ	$\log \mu$
1	200°	0,85	102	10,11	1 530	3,18469
2		0,97	124	11,14	3 435	3,53593
3		1,08	147	12,14	5 750	3,75967
4		1,16	164	12,82	7 965	3,90119
5		1,20	172	13,14	11 000	4,04139
6	211°	0,72	79	8,93	495	2,69461
7		0,86	103	10,15	1 070	3,02938
8		0,97	124	11,13	1 970	3,29447
9		1,10	152	12,32	4 037	3,60606
10		1,18	168	12,95	6 064	3,78276
11		1,25	184	13,56	8 500	3,92942
12	226°	0,87	105	10,27	800	2,90309
13		0,99	129	11,38	1 576	3,19756
14		1,11	153	12,36	2 898	3,46210
15		1,17	166	12,88	3 930	3,59439
16		1,23	178	13,35	5 589	3,74733
17		1,36	208	14,43	11 500	4,06070

de même :

$$- \text{à } 211^\circ : \log \mu = 0,312 + 0,267(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

avec :

$$C = 0,267 \pm 0,001$$

enfin :

$$- \text{à } 226^\circ : \log \mu = 0,042 + 0,277(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

$$C = 0,277 \pm 0,004.$$

Si nous prenons la moyenne des trois valeurs nous avons :

$$C \approx 0,270 \pm 0,05.$$

On peut au moyen de ces données, vérifier, qu'aux erreurs d'expériences près, la valeur de C est bien la même dans les trois cas. On mènerai le calcul de la même façon que dans le tableau XI.

Pour estimer l'énergie d'activation on peut procéder de la façon suivante. Pour une valeur de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$ on calcule les valeurs de $\log \mu$ pour les trois températures et on construit la courbe $\log \mu = f(1/T)$. Les trois points obtenus s'alignent sensiblement (tableau XX, fig. 11).

TABLEAU XX

$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	log. μ		
	200°	211°	226°
10	3,181	2,982	2,812
11	3,449	3,249	3,099
12	3,717	3,516	3,376
13	3,985	3,783	3,653
14	4,253	4,050	3,930

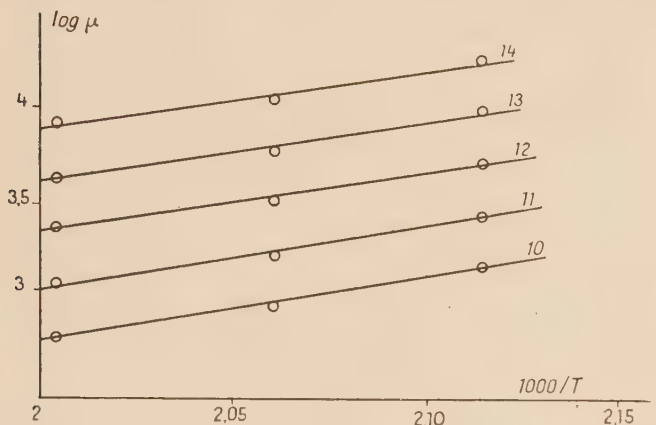


Fig. 11.

Si nous calculons la pente de la droite pour $(\overline{DP}_n)^{1/2} = 10$ par exemple, on a :

$$B = 3\,314 \pm \text{erreur de l'ordre de grandeur de } B.$$

Donc par cette méthode nous pouvons vérifier que la relation (29) est bien vérifiée puisque C est une constante et que la variation de $\log \mu$ en fonction de $1/T$ est linéaire. Lorsque nous voulons calculer B et C nous obtenons bien pour C une précision acceptable mais pour B nous n'avons qu'un ordre de grandeur.

Comme dans le cas de l'étude de l'ordre de la réaction nous opérons par la méthode de régression partielle pour calculer les constantes et pour montrer que la formule (29) s'accorde bien avec les données numériques. La précision sera calculée et nous verrons

qu'elle est infiniment supérieure pour B à celle que l'on aurait pu obtenir par toute autre méthode, ceci avec un nombre de mesures relativement petit. Posons :

$$\log \mu = X_0 \quad \frac{10^3}{T} = X_1 \quad (\overline{DP_n})^{1/2} = X_2$$

nous voulons examiner si un ajustement de la forme :

$$X_0 = a + b_1 X_1 + b_2 X_2$$

rend compte d'une façon satisfaisante de la variation de X_0 en fonction de X_1 et de X_2 .

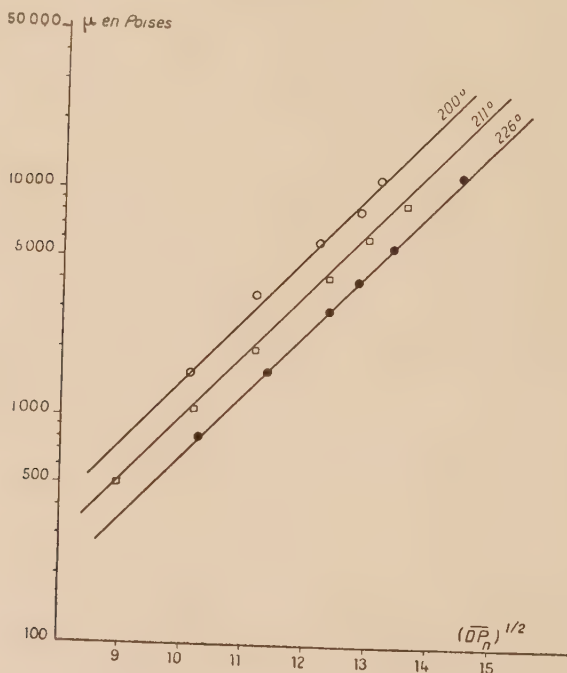


Fig. 12.

Les calculs sont rassemblés dans le tableau XXI, les droites estimées sont tracées sur la figure 12.

Le nombre de degrés de liberté disponibles étant $n = 14$, b_1 et b_2 sont compris avec une probabilité de 0,95 dans les limites :

$$b_1 = 3,102 \pm 0,38$$

$$b_2 = 0,274 \pm 0,011.$$

La précision est bien meilleure que par la méthode précédente.

Pour estimer dans quelle proportion la formule de régression adoptée rend compte de la variation expérimentale de $\log \mu$ nous allons calculer le coefficient de corrélation multiple R^2 (23).

$$(69) \quad R^2 = \frac{b_1 S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + b_2 S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)]}{S(X_0 - \bar{X}_0)^2}.$$

On trouve $R^2 = 0,9946$.

La formule de régression utilisée peut être considérée comme la bonne puisqu'elle rend compte de 99,46 o/o de la variation de $\log \mu$ en fonction de T et de $\overline{DP}_n$.

TABLEAU XXI

$S(X_0) =$	59,72474	$\bar{X}_0 =$	3,51322
$S(X_1) =$	34,990	$\bar{X}_1 =$	2,058235
$S(X_2) =$	203,06	$\bar{X}_2 =$	11,944705
$S(X_0^2) =$	212,467032	$S(X_0 - \bar{X}_0)^2 =$	2,640881
$S(X_1^2) =$	72,051212	$S(X_1 - \bar{X}_1)^2 =$	0,033559
$S(X_2^2) =$	2 460,7948	$S(X_2 - \bar{X}_2)^2 =$	35,302823
$S(X_0 X_1) =$	122,975770	$S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] =$	0,04820226
$S(X_0 X_2) =$	722,434874	$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] =$	9,0404217
$S(X_1 X_2) =$	417,74122	$S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] =$	-0,2040387
$c_{11} =$	30,883469	$b_1 =$	3,102
$c_{12} =$	0,178496	$b_2 =$	0,274
$c_{22} =$	0,029357		
	$s^2 =$		0,0010109
	$s\sqrt{c_{11}} =$		0,1766
	$s\sqrt{c_{22}} =$		0,005447
$n =$	14		
(68) $X_0 = -6,145 + 3,102 X_1 + 0,274 X_2$			

Il est possible connaissant R^2 de calculer l'écart type de la valeur de $\log \mu$ estimée à partir de l'équation (68). Soit σ cet écart type. On a :

$$\sigma = \sqrt{\frac{S(X_0 - \bar{X}_0)^2(1 - R^2)}{N - 3}}$$

d'où $\sigma \neq 0,032$. Par conséquent la valeur réelle du logarithme de la viscosité de fusion sera comprise dans l'intervalle :

$$(\log \mu)_c \pm 0,0686.$$

A titre de vérification nous avons fait quatre essais supplémentaires. Dans chaque cas nous avons mesuré μ , $[\eta]$ et T. La valeur de $\overline{DP}_n^{1/2}$ a été calculée à partir de la valeur de $[\eta]$ puis $\log \mu$ à l'aide de la formule (69).

On vérifie que les valeurs expérimentales se trouvent bien dans l'intervalle acceptable.

TABLEAU XXII

Température en °C	$[\eta]$	$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	$\log \mu$ expérience	$\log \mu$ calcul
197	0,80	9,63	3,080	3,094
197	0,94	10,88	3,461	3,437
196	1,01	11,50	3,672	3,605
198	1,14	12,60	3,954	3,893

Il ressort de ce qui précède que :

1° dans le domaine de masse moléculaire envisagé la viscosité de fusion est une fonction exponentielle de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$;

2° l'énergie d'activation est une constante caractéristique de l'écoulement ne dépendant ni de la température ni de la masse moléculaire moyenne du produit.

Donc l'unité cinétique reste toujours la même quelle que soit la longueur de la chaîne puisque l'énergie nécessaire pour créer une cavité de sa dimension ne varie pas. Ceci permet de dire que la réactivité des groupements n'est pas fonction de la masse de la molécule à laquelle ils appartiennent.

L'énergie d'activation de l'écoulement est égale à :

$$E = 2,3R \cdot 10^3(b_1 \pm 0,38)$$

$$E = 14\,188 \pm 1\,738 \text{ calories/mole.}$$

Hoshino et Fuzii (41) trouvent pour le polycaproamide $E = 10\,519$ et Flory (20) $8\,300$ pour les polyester.

VII. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons montré que la présence d'eau bloquait la réaction très rapidement et que la chaleur de formation du polyamide à partir de l'acide aminé était positive.

En début de réaction nous pouvons négliger l'influence de l'eau car le produit est peu visqueux et l'eau formée s'élimine rapidement. Il est alors possible de mettre en évidence que la réaction est une réaction du second ordre décrite par une seule constante de vitesse. Les groupements sont donc tous également réactifs, qu'ils appartiennent

nent à une petite molécule ou à une grosse et toutes les liaisons amides sont thermodynamiquement équivalentes. Par suite toutes les liaisons sont également sensibles à l'influence de l'eau et la dégradation doit se faire au hasard. D'ailleurs Flory (42) a mis en évidence que les alcools dégradaient les polyesters suivant un mécanisme dû au hasard, un phénomène analogue a été indiqué par Kuhn et ses collaborateurs (43) pour l'hydrolyse de la cellulose.

L'unicité de la constante de vitesse du moins en début de réaction conduit à une courbe de répartition de Flory et le calcul fait dans la première partie (I, 3° B) montre que la réaction d'hydrolyse ne change pas la nature de la fonction mais a simplement pour effet de diminuer le degré d'avancement de la réaction.

Nous avons vu que la courbe de distribution étant du type :

$$(12) \quad n_x = p^{x-1}(1-p)$$

il y a entre la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre la relation :

$$\overline{M}_p = (1+p)\overline{M}_n$$

et dès que p est assez voisin de 1, ce qui a lieu très rapidement cette relation se réduit pratiquement à :

$$(28) \quad \overline{M}_p \approx 2\overline{M}_n.$$

Entre la masse moléculaire moyenne en poids et la viscosité intrinsèque on a sensiblement une relation de la forme :

$$\overline{DP}_p = k[\eta]^\alpha.$$

Les mesures de viscosité que nous avons faites montrent qu'il y a une relation linéaire entre $\log \overline{DP}^n$ et $\log [\eta]$, par conséquent $\overline{DP}_p$ et $\overline{DP}_n$ sont proportionnels. Cette conclusion permet d'affirmer que dans le domaine où nous avons fait nos mesures, la courbe de distribution du polymère peut être une courbe du type (12). Nous avons précisément choisi comme domaine celui où la courbe de $1/(1-p)$ en fonction du temps s'écarte d'une droite puis tend vers une limite.

Aussi longtemps que l'eau est complètement éliminée nous avons vu que la constante de vitesse étant unique, la fonction de distribution est nécessairement du type (12). Lorsqu'une partie de l'eau reste dans la masse, s'il n'intervient pas un phénomène perturbateur, le type de distribution doit rester le même. On conçoit qu'un tel phénomène laissant la relation (28') valable est très improbable.

La mesure de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux du produit fondu montre que la réactivité des groupements est indépendante de la longueur de la chaîne, nous pouvons donc dire que la

réaction d'hydrolyse se fait encore au hasard et que la courbe de distribution est une courbe de Flory.

Des fractionnements faits par Waltz et Taylor (44) sur des échantillons de Nylon ont montré que la courbe de distribution expérimentale était convenablement représentée par les équations théoriques. Ce résultat est en parfait accord avec nos mesures.

CONCLUSION

Au début de la deuxième partie de ce travail, nous avons montré que la courbe de $1/(1-p)$ en fonction du temps, avait une forme aplatie qui pouvait s'expliquer de plusieurs façons.

1° Le produit peut contenir une quantité d'impuretés assez considérable pour bloquer rapidement la réaction.

2° Il peut exister une réaction d'équilibre.

3° La vitesse de réaction peut décroître quand la longueur des chaînes augmente. Les trois causes envisagées peuvent agir simultanément.

Nous avons repris l'étude de ces hypothèses et montré :

1° que le produit est suffisamment pur pour que la réaction ne soit pas bloquée avant un $\overline{DP}_n$ de 800 environ et que même en tenant compte du pourcentage d'impuretés acide décelé, il y a un désaccord significatif entre l'expérience et la théorie admettant que la constante de vitesse ne dépend pas de la masse moléculaire et que la réaction n'est pas limitée par son inverse ;

2° que la réaction est bien une réaction d'équilibre, la chaleur de réaction étant positive de l'ordre de 3 kcal/mole ;

3° que la réaction est du second ordre et que au début comme en fin de réaction, lorsque les chaînes se sont considérablement allongées, la constante de vitesse est et reste indépendante de la masse moléculaire.

L'aplatissement de la courbe est uniquement dû à la réaction d'équilibre et la fonction de distribution indiquée par Flory est valable dans ce cas.

Nous avons donné les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction et de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux du polymère fondu, établissant au passage la relation qui existe entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire.

Au point de vue interprétation des résultats numériques nous avons essayé de mettre en évidence l'avantage qu'il y a à employer des méthodes statistiques qui, pour un travail expérimental donné, permettent d'obtenir le maximum d'informations et de précision.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3334.
- (2) P. J. FLORY. — *Chem. Rev.*, 1946, **39**, 137.
- (3) RABINOWITCH et WOOD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 128.
- (4) RABINOWITCH et WOOD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1225.
- (5) H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107-492.
- (6) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877.
- (7) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1882.
- (8) S. R. RAFIKOV et V. V. KORSHAK. — *J. Gen. Chem.*, 1944, **14**, 983-990.
- (9) G. B. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 635-638.
- (10) G. CHAMPETIER et R. VERGOZ. — *Rec. Trav. Chimiques Pays-Bas*, 1950, **69**, 85-94.
- (11) R. VERGOZ. — *C. R. Académie des Sci.*, 1951, **233**, 619-621.
- (12) R. AELION. — *Thèse Ann. Chim.*, 1948, **3**, 5-61.
- (13) H. JACOBSON et W. H. STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1600-1606.
- (14) E. W. MONTROLL et R. SIMHA. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 721.
- (15) G. N. CHELNOKOVA, S. R. RAFIKOV et V. V. KORSHAK. — *Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, **64**, 353-354.
- (16) W. BROSER. — *Makromol. Chem.*, 1948, **2**, 248-266.
- (17) J. E. WALTZ. — *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448-450.
- (18) B. G. ACHHAMMER, F. W. REINHART et G. M. KLINE. — *J. Research Nat. Bureau Stand.*, 1951, **46**, 391.
- (19) P. CLÉMENT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 781-782.
- (20) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1057.
- (21) KOHEI HOSHINO. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1944, **19**, 171.
- (22) DORR et ROBERTS. — *Trans. Am. Inst. Chem. Ingrs*, 1937, **33**, 106.
- (23) R. A. FISHER. — *Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique*. Presses universitaires de France, Paris, 1947.
- (24) Cf. par ex. G. DARMOIS. — *Statistique mathématique*.
- (25) G. DARMOIS. — *Leçon sur l'estimation statistique*, Paris, 1947.
- (26) J. COLONGE et P. GUYOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 604.
- (27) D. J. MEAD et R. M. FUOSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 277.
- (28) M. L. HUGGINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
- (29) KRAEMER SCHULZ HUGGINS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1200.
- (30) MARTIN et BATTISTA. — Cf. H. MARK and A. V. TOBOLSKY. *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, 302.
- (31) R. B. DEAN et W. J. DIXON. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 4, 636-638.
- (32) H. MATTHES. — *J. Prakt. Chem.*, 1943, **162**, 245.
- (33) KOHEI HOSHINO et MASAMOTO WATANALE. — *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.)*, 1949, **70**, 247.
- (34) G. V. SCHULZ. — *Kolloid Z.*, 1949, **115**, 90-103.
- (35) W. KAUFMANN et H. EYRING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3113-3125.
- (36) H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 283.
- (37) R. H. EWELL et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 726.
- (38) POWEL, ROSEVEAR et EYRING. — *J. Applied Phys.*, 1941, **12**, 669.
- (39) T. G. FOX et P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2384.
- (40) D. R. MOREY. — *J. Phys. et Colloid. Chem.*, 1949, **53**, 569-590.
- (41) K. HOSHINO et S. FUJII. — *Chem. High Polymers*, 1944, **1**, 14-19.
- (42) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2255.
- (43) K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DUN, F. BOLZ et G. STEINBRUNN. — *Ber.*, 1930, **63**, 1510.
- (44) WALTZ et TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 637.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés visco-élastiques des hauts polymères linéaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 juin 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

